

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 7 月 8 日 (08.07.2004)

PCT

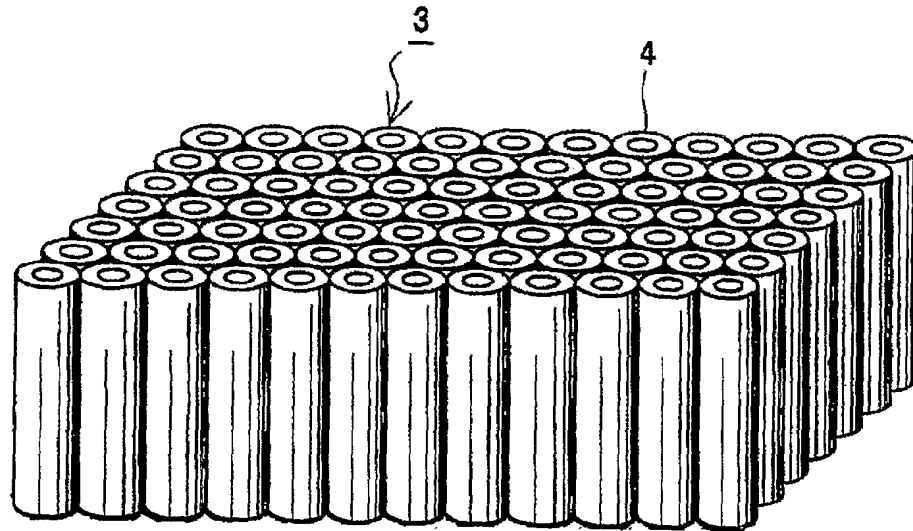
(10) 国際公開番号
WO 2004/057064 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C25D 11/24, B82B 1/00, 3/00 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 財団法人大阪産業振興機構 (JURIDICAL FOUNDATION OSAKA INDUSTRIAL PROMOTION ORGANIZATION) [JP/JP]; 〒540-0029 大阪府 大阪市中央区 本町橋 2 番 5 号 マイドームおおさか内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015961
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 12 日 (12.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 山中 伸介 (YAMANAKA, Shinsuke) [JP/JP]; 〒659-0095 兵庫県 芦屋市 東芦屋町 2 5-3 6 Hyogo (JP). 濱口 豪 (HAMAGUCHI, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒562-0031 大阪府 箕面市 小野原東 2-2 5-3 0 2 Osaka (JP). 宇笠 正美 (UNO, Masayoshi) [JP/JP]; 〒602-0915 京都府 京都市 上京区 中立売通室町西入三丁目 4 6 5 Kyoto (JP). 黒崎 健 (KUROSAKI, Ken) [JP/JP]; 〒562-0031 大阪府 箕面市 小野原東 3-4-6-B 4 0 3 Osaka (JP). 牟田 浩明 (MUTA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒562-0031 大阪府 箕面
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-383495 2002 年 12 月 21 日 (21.12.2002) JP
特願 2003-277714 2003 年 7 月 22 日 (22.07.2003) JP
特願 2003-360719 2003 年 10 月 21 日 (21.10.2003) JP

/ 続葉有 /

(54) Title: OXIDE NANOSTRUCTURE, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 酸化物ナノ構造体及びそれらの製造方法並びに用途



(57) Abstract: A method for directly producing a desired oxide nanostructure without electrolyzing the objective oxide is disclosed. A nanostructure with structure resistance and various useful uses of such a nanostructure are also disclosed. A template composed of an oxide and having a nanostructure is immersed into a solution wherein fluoride complex ions exist. The fluoride complex ions contain metal element of the objective oxide which is at least one element selected from the group consisting of transition elements, group IA elements, group IIA elements, group IIIB elements, group IVB elements, group VB elements and group VIB elements. The oxide in the template is substituted with the objective oxide by adjusting reaction conditions.

(57) 要約: 目標酸化物を電解することなく、直接所望の酸化物ナノ構造体を製造する方法、構造耐性を有するナノ構造体及びそのナノ構造体の各種有用な用途を提供すること。遷移元素、I A 族元素、II A 族元素、IIIB 族元素、IV B 族元素、V B 族元素、または VIB 族元素からなる群から選ばれる少なくとも 1

/ 続葉有 /

WO 2004/057064 A1

WO 2004/057064 A1



市小野原東 5-1-2 2-3 0 2 Osaka (JP). 釘宮 公一 (KUGIMIYA, Kouichi) [JP/JP]; 〒561-0874 大阪府豊中市長興寺南 2-1-3 2 Osaka (JP).

(74) 代理人: 河宮 治, 外 (KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 I M P ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

1

明 細 書

酸化物ナノ構造体及びそれらの製造方法並びに用途

5 技術分野

本発明は、酸化物ナノホールアレイ、基盤付酸化物ナノホールアレイ、酸化物ナノロッド、酸化物ナノホールに代表される酸化物ナノ構造体及びそれらの製造方法並びに用途に関するものである。

10 背景技術

従来の酸化物ナノ構造材料としては陽極酸化された酸化アルミニウム（陽極酸化アルミナ）が知られているに過ぎず、他の酸化物ナノ構造材料としては陽極酸化アルミナの微細構造を転写して形成される多孔質 TiO_2 [Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31(1992)pp. L1775-L1777 Part 2, No. 12B, 15 December 1992]、光電気化学エッチングにより TiO_2 表面の微細構造を作成したナノ構造[第18回 固体・表面光化学討論会（平成11年11月29日発表）「光電気化学エッチングによる TiO_2 表面の微細構造制御」]が提案されている。

しかしながら、前者の方法では、陽極酸化アルミナの微細構造を転写する方法であるため、生産性が悪く、しかも形成される微細構造の膜厚が $2\sim 3\mu m$ 程度であるため、デバイスの各種機能要素として使用するには不十分であり、他方、後者の方法では光電気化学反応を受ける TiO_2 材料のみが対象となり、しかも $1300^\circ C$ という高温度で6時間という長時間を要するため、生産性に問題がある。

25 発明の開示

（発明が解決しようとする技術的課題）

そこで、本発明者らは、目的酸化物を加工するのではなく、直接所望の酸化物ナノ構造体を製造する方法を提供することを目的として、鋭意研究の結果、陽極酸化条件によりナノ構造を制御し易い陽極酸化アルミナのナノ構造体をテンプレート

WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

2

トとすると、特定の置換反応により目的とする酸化物のナノ構造体を容易に製造
することができることを見出した。ここで、従来の陽極酸化アルミナのナノ構造
は、図1に示すようにテンプレート1に規則的な孔2が一方の面に広がっている
状態であるが、本発明に係る酸化物ナノ構造体は、例えば、図2に示すように、
5 チューブ状体4が束状に集積している。

また、本発明に係る酸化物ナノ構造体は用いるテンプレートの構造等により、
置換方法に基づいて、上記酸化物ナノホールアレイだけでなく、基盤付酸化物ナ
ノホールアレイ（図3）、酸化物ナノロッド（図4（a））、酸化物ナノホール
（ナノ針）（図5）とすることができる。すなわち、基盤上にアルミニウムを積
10 層し、それを陽極酸化してなるテンプレートを出発物質として使用すると、該テ
ンプレートを置換反応させることにより基盤付の酸化物ナノチューブアレイ（図
3）とすることができる。さらに、テンプレートの酸化物の溶解反応より目的酸
化物の析出反応が優位となる条件下で上記置換反応を行い、さらにナノ構造体に
残留する陽極酸化アルミナを溶解することにより、それぞれが分離したナノロッ
15 ド（図4（c））を得ることができる。また、上記酸化物ナノホールアレイにお
いても、残留陽極酸化アルミナを溶解することにより、分離した酸化物ナノホー
ル（ナノ針）（図5）を得ることができることを見出した。

したがって、本発明は従来方法のように電解法になじむ金属酸化物のナノ構造
体に限定されることなく、各種酸化物の構造耐性のあるナノホールアレイ、基盤
20 付ナノホールアレイ、ナノロッド、ナノホール（ナノ針）などのナノ構造体を提
供することを第1の目的とする。

また、本発明の第2の目的は、各種金属を電解することなく、テンプレートを
使用して酸化物の置換反応により、各種酸化物のナノ構造体を製造する方法を提
供することにある。

さらに、これらのナノ構造体は構造体の構造、酸化物の種類に応じて、各種広
い用途に利用可能である。したがって、本発明は酸化物ナノ構造体の各種有用な
用途を提供することを第3の目的とする。

本明細書において、酸化物ナノ構造体とは、本発明の置換方法によって形成さ
れる、酸化物ナノホールアレイ、基盤付酸化物ナノホールアレイ、酸化物ナノロ

WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

3

ッド、酸化物ナノホール（ナノ針）をいい、ナノホール（ナノロッド）アレイとは、チューブ状（円柱状）のナノホール（ナノロッド）が束状に集積したものであり、また、ナノ針とは、ナノホールアレイを分離した状態の、孔径が10～500nmであるナノホールをいう。テンプレートとは、本発明方法において用い
5 る、酸化物からなる出発型材であって、最終目的酸化物の形状または構造によって適宜選択できる形状または構造をいう。また、アスペクト比とは、酸化物ナノ構造体の長さをその直径で割ったものである。さらに、安定度定数とは、錯体の溶液中での安定度を示す尺度であり、例えば、配位子Aと金属イオンBとが錯体Cを生成する

10 $A + B \rightarrow C$

なる反応において、錯体Cの安定度定数は、 $[C] / ([A][B])$ で定義される。ここで、 $[]$ は、各々の濃度を示す。

（その解決方法）

本発明は、酸化アルミニウムからなるナノ構造体がフッ化物錯体イオンの存在
15 する水溶液中でフッ化物錯体を構成する金属元素の酸化物と置換することを見出してなされたもので、遷移元素、IA族元素、IIA族元素、IIIB族元素、IVB族元素、VB族元素、またはVIB族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素であって、該フッ化物錯体の安定度定数がフッ化アルミニウムの安定度定数より小さい金属元素の酸化物または複合酸化物からなるナノ構造体を提供するものである。
20

以下に詳述するように、本発明において形成される酸化物ナノ構造体は、水溶液中でのテンプレートの酸化アルミニウムの溶解反応と、水溶液中に存在する目的酸化物のフッ化物錯体イオンからの析出反応の同時進行により実現されるものであるから、上記目的酸化物は遷移元素、IA族元素、IIA族元素、IIIB族元素、
25 IVB族元素、VB族元素、またはVIB族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素の酸化物であるだけでなく、テンプレートの酸化物の方が目的酸化物よりフッ化物イオンを形成しやすい、すなわち、該フッ化物錯体の安定度定数がフッ化アルミニウムの安定度定数より小さいという条件を備えるのがよい。

WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

4

テンプレートとして陽極酸化により形成されたアルミナのナノ構造体を使用して上記置換反応を行うと、ナノホールが束状に集積してなる酸化物ナノホールアレイを提供することができる。

5 また、基盤上にアルミニウム層を形成し、その積層体を陽極酸化したものをテンプレートとして使用して上記置換反応を行うと、基盤付きの酸化物ナノホールアレイとすることができる。

さらに、酸化アルミニウムからなるナノ構造体がフッ化物錯体イオンの存在する水溶液中でフッ化物錯体を構成する金属元素の酸化物と置換され、テンプレートである陽極酸化アルミナの溶解反応速度より目的酸化物の析出反応が大きくなるように制御すれば、ナノ構造体をホール状ではなくロッド状に形成することができる。

さらに、ナノホールアレイの周囲の残留した陽極酸化アルミナを溶解することにより、束状に集積したナノホールアレイを、分離した状態のナノホール（ナノ針）とすることもできる。

15 上記酸化物のナノ構造体は上記遷移元素、IA族元素、IIA族元素、IIIB族元素、IVB族元素、VB族元素、またはVIB族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素から選ばれる第1の酸化物と第2の酸化物の積層構造とすることもできる。第1の酸化物を第1の置換反応で形成し、第2の酸化物を第2の置換反応で形成すればよい。例えば、
20 積層酸化物ナノ構造体の具体例として、 TiO_2 ナノホールアレイと SnO_2 ナノホールアレイが積層した積層酸化物ナノホールアレイが挙げられる。

さらに、酸化物に、金属微粒子を含め、ナノホールの貫通孔が束状に集積してなる酸化物ナノホールアレイとすることもでき、さらにまた、第1の酸化物と第2の酸化物の複合酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が束状に集積してなる酸化物ナノホールアレイとすることもできる。例えば、金属微粒子分散の具体例として、Au、Ag、Pt及びCuからなる群から選ばれる少なくとも1種を含んだ TiO_2 ナノホールアレイが挙げられる。

25 また、複合酸化物ナノホールアレイの具体例として、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ナノホールアレイが挙げられる。目的とする複合酸化物を形成する二種類以上の金属元素

WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

5

のフッ化物錯体イオンが、同時に存在する溶液を用いると、複合酸化物ナノホールアレイの作製が可能である。

ナノホールアレイだけではなく、基盤付ナノホールアレイ、ナノロッド、ナノ針においても同様に、積層構造体、金属微粒子含有の構造体、複合酸化物の構造体とすることができる。

本発明に係るナノ構造体は、陽極酸化アルミナのテンプレートを利用して目的酸化物により置換したものであるから、テンプレートの酸化アルミニウムが全酸化物の0.1容量%以上残留する特徴を有する。

残留酸化アルミニウムの除去が必要な場合、リン酸、NaOHなどによるエッチングを行い、陽極酸化アルミナを溶解処理する方法を使用することができる。

本発明に係る酸化物ナノ構造体は、還元処理、窒化処理および炭化処理により、金属ナノホールアレイ、窒化物ナノホールアレイ、炭化物ナノホールアレイとすることができる。

熱処理した酸化物ナノホールアレイでは、適切な熱処理を施すことで、ナノホールアレイに強度を持たせるとともに、その結晶性を上げ、性能を向上させることができる。窒化物ナノホールアレイ及び炭化物ナノホールアレイでは、窒化物、炭化物は硬度が高いことから、ナノ構造転写のための金型として用いることができる。また、電気伝導性を持つものが多いので、通電加熱用フィルターとしても用いることができる。金属ナノホールアレイでは、金属は加工性が大きいので様々な形状に加工しての利用が可能となる。また、電気伝導性がよいことから、電極用材料として用いることができる。ナノホールアレイだけでなく、他のナノ構造体においても必要に応じて上記のような後処理を行うことができる。

本発明によれば、ナノホールの貫通孔が少なくとも $50\mu\text{m}$ 以上の長さを有するナノホールアレイが得られる。ナノホールのアスペクト比が100以上であるから、各種デバイスの機能材料として有用である。

また、基盤付ナノホールアレイ、酸化物ナノロッド、酸化物ナノホール（ナノ針）においては、ナノ構造体の長さが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上、アスペクト比が5以上のものが得られる。

酸化物ナノ針においては、孔径が $10\sim 500\text{nm}$ であるため、後述するよう

WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

6

にマイクロインジェクション、マイクロ手術、マイクロ接着等において有用である。

本発明は、酸化物からなり、ナノ構造を有するテンプレートを用意する工程と、目的酸化物の金属元素を含むフッ化物錯体イオンが存在する溶液を調整する工程と、上記酸化物テンプレートを上記溶液に浸漬し、テンプレートの酸化物の一部又は全部を目的酸化物で置換する反応工程を含むことを特徴とする酸化物ナノ構造体の製造方法にある。

本発明によれば、テンプレートのナノ構造を、フッ化物錯体溶液中への浸漬することによって目的酸化物で置換し、そのことにより目的酸化物のナノ構造体を製造することができる。上記フッ化物錯体溶液としては、フッ化スズ錯体溶液、フッ化チタン錯体溶液、フッ化ジルコニウム錯体、フッ化鉄錯体、若しくはフッ化亜鉛錯体であることが好ましいが、これらに限られるというものではない。

また、金属或いは非金属の基盤の上にアルミニウムを積層したものを陽極酸化処理して得られるテンプレートを用い、上記同様の置換反応を行うと、基盤付きの酸化物ナノホールアレイを得ることができる。

また、酸化物ナノロッドの製造方法においては、反応温度、捕捉剤等を制御して、陽極酸化アルミナの溶解反応速度 ($Al_2O_3 + 12F^- + 12H^+ \rightarrow 2H_3AlF_6 + 3H_2O$) より目的酸化物の析出反応 ($MF_6^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons MO_2 + 4HF + 2F^-$) の速度を大きくすることで、ホール状ではなく、円柱状の酸化物ナノロッドとすることができる。これは、酸化物の析出反応速度を速くすることにより、陽極酸化アルミナの孔中に目的酸化物が詰まってしまうことに起因している。ここで、反応温度を高めることにより、捕捉剤を多く投与することにより、また捕捉性の良好な捕捉剤を投与することにより、陽極酸化アルミナの溶解反応速度より目的酸化物の析出反応速度を大きくすることができる。上記捕捉剤は、溶液中のフッ素イオンを捕捉して、上記析出反応を右方向に進める。捕捉剤として、ホウ酸 (H_3BO_3)、アルミニウム板などを使用することが好ましい。

反応温度、捕捉剤の種類若しくは量は、ナノロッドを構成する材料により異なる。例えば、 TiO_2 ナノロッドの場合の作成条件としては、反応温度 $20^\circ C$ 前後、捕捉剤として H_3BO_3 、反応時間 3 時間前後であるのが適当である。

WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

7

さらに、上記方法により作製したナノロッドアレイを、それぞれ分離した状態にすることにより酸化物ナノロッドを製造することができる。ロッド間に残留している陽極酸化アルミナを溶解する必要がある場合は、目的酸化物に反応せず、残留した陽極酸化アルミナに対してのみ反応する溶液への浸漬が望まれる。ナノ

5 ロッドを分離した状態は、高分子樹脂等への分散材として有用である。アスペクト比を大きくすると、分散材の異方性が高まるので、高分子樹脂中にカーボンを分散させた複合材料よりも高強度化を図ることができる。

また、酸化物ナノホール（ナノ針）の製造方法においても、上記酸化物ナノホールアレイを、酸化物ナノホールアレイに残留する陽極酸化アルミナを溶解することにより、個々が分離した酸化物ナノホール（ナノ針）とすることができる。

10

目的酸化物は、遷移元素、IA族元素、IIA族元素、IIIB族元素、IVB族元素、VB族元素またはVIB族元素であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素であれば、テンプレートの酸化物と置換することが可能である。

水溶液中の上記フッ化物錯体イオンは0.1 mmol/l以上の濃度であると、好ましい置換反応速度を得ることができる。

15

上記フッ化物錯体イオンは、式： MF_x^{y-} （但し、式中、Mは遷移元素、IA族元素、IIA族元素、IIIB族元素、IVB族元素、VB族元素またはVIB族元素を、xはフッ素原子の数を、yは価数を示す）の形で存在する水溶液として調整される。

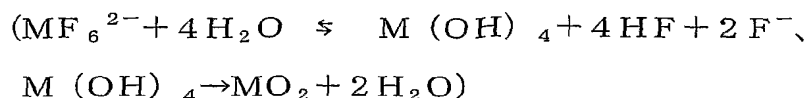
上記フッ化物錯体イオン MF_x^{y-} は水溶液中で水酸化物と平衡状態にあり、 Al_2O_3 の溶解に伴い、目的酸化物またはその前駆物質である水酸化物の形成が同時に進行すると思われる。したがって、目的酸化物が、上記溶液中でフッ化物錯体イオンの加水分解により水酸化物を形成する金属元素からなる群から選ばれるのがよい。

20

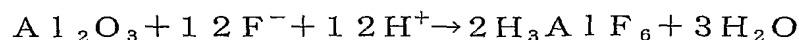
上記テンプレートの酸化物と目的酸化物との置換反応工程は、例えばフッ化物錯体イオン MF_x^{y-} が MF_6^{2-} である場合、以下に示すようなテンプレートの酸化物の溶解反応と目的酸化物の析出反応とにより行なわれる。

目的酸化物の析出反応：





テンプレートの酸化物の溶解反応：



5

ナノホールアレイ、基盤付ナノホールアレイ及びナノ針の製造方法においては、上記置換反応は大気圧下、0℃から80℃、好ましくは5℃から40℃の範囲で行うのが好ましい。0℃未満では置換反応速度が十分でなく、80℃を超えると析出酸化物粒径が不均一で、形状制御が困難となるからである。

10

ナノロッドの製造方法においては、上記置換反応は、大気圧下、0℃から80℃、好ましくは20℃から80℃の範囲で行うのが好ましい。目的酸化物の析出反応をテンプレートの酸化物の溶解反応より優位にするため、ナノホールアレイ、基盤付ナノホールアレイ及びナノ針を製造する場合より置換反応時の温度を高くしたり、溶液中に捕捉剤を混合することが好ましい。

15

本発明にかかる置換反応は、光照射、放射線照射、超音波照射のいずれかの適用下で行なうことにより置換反応を促進することができる。

ここで、光照射とは、反応時に任意の光を照射し、外部からエネルギーを付与することをいう。それにより反応の促進や結晶方位・結晶性の制御を行うことができる。

20

また、放射線照射とは、反応時に任意の放射線を照射し、外部からエネルギーを付与することをいう。それにより反応の促進や結晶方位・結晶性の制御を行うことができる。但し、一般に光照射よりも高エネルギーを付与することができる。

超音波照射とは、反応時に超音波を照射し、外部からエネルギーを付与するとともに攪拌を行うことをいう。それによって反応の促進や結晶方位・結晶性の制御を行うこと、また、反応に均一性を持たせることができる。

25

フッ化物錯体イオンの存在する水溶液中で、置換反応を起こす典型的な酸化物として、酸化アルミニウムが挙げられる。したがって、本発明では、陽極酸化処理によりナノ構造が形成された酸化アルミニウム（陽極酸化アルミナ）からなるテンプレートを使用するのが好ましいことを見出した。また、基盤付酸化物ナノ

WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

9

ホール、若しくは基盤付酸化物ナノロッド（図4（b））を作成する場合は、基盤上にアルミニウムを積層し、この積層体を陽極酸化したものをテンプレートとして使用してもよい。

上記テンプレートのナノ構造体としては、図6（a）の概略断面図に示すようなテンプレート101に規則的な孔102が一方の面に広がっている状態であってもよいし、図6（b）の概略断面図に示すようにテンプレート103の一方の面から他方の面に貫通する孔104が存在する状態であってもよいし、図6（c）の概略断面図に示すようにテンプレート105の一方の面は直径200nmの孔106を有し、他方の面は直径20nmの孔107を有する構造であってもよい。

また、基盤付酸化物ナノホールアレイの製造方法においては、図7（a）若しくは図7（b）に示すような基盤を配したテンプレートを使用する。図7（a）及び図7（b）は、図6（a）及び図6（b）のテンプレートのそれぞれに基盤205を配したものである。

上記テンプレートのナノ構造は、陽極酸化条件である電解液種類、電解液濃度、電解電圧等の条件により調整可能である。例えば、電解電圧は口径の大きさに比例し、電解電圧5～250Vでは口径10～500nmとなる。また、電解電圧の大きさによって、電解液の種類を変えるのがよい。電解電圧5～30Vでは電解液として硫酸を用い、電解電圧30～120Vではシュウ酸を用い、電解電圧120～250Vでは磷酸を用いる。

本発明方法で製造された酸化物ナノ構造体には種々の後処理を施すことができる。例えば、加熱処理することにより酸化物ナノ構造体を焼結させ、強度を向上させることができる。また、酸化物ナノ構造体を還元処理して、金属ナノ構造体とすることができる。さらに、酸化物ナノ構造体を窒化処理して窒化物ナノ構造体とすることもできる。さらにまた、酸化物ナノ構造体を炭化処理して炭化物ナノ構造体とすることもできる。

ここで、上記加熱処理条件、還元処理条件、窒化処理条件、炭化処理条件としては、次の条件を選ぶのが好ましい。

加熱処理条件：100Wから500Wにて1分から30分間電磁波を照射する。

好ましくは、500Wにて10分間である。その後、任意の温度にて焼結する。
還元処理条件：100Wから500Wにて1分間から30分間電磁波を照射する。
好ましくは、500Wにて10分間である。その後、真空中もしくは還元雰囲気
で焼結する。

5 窒化処理条件：酸化物ナノ構造体を真空中もしくは還元雰囲気下で熱処理することで金属ナノ構造体にまで還元した後、窒素ガスもしくはアンモニアガスと高温にて反応させることで窒化物ナノ構造体を得る。もしくは、ナノ構造体を炭素と混合し、窒素ガスもしくはアンモニアガス中にて高温で反応させる。

炭化処理条件：酸化物ナノ構造体を真空中もしくは還元雰囲気下で熱処理すること
10 とで金属ナノ構造体にまで還元した後、炭素と混合し、高温にて反応させることで炭化物ナノ構造体を得る。

本発明に係る酸化物ナノ構造体の用途を列挙すれば、次の通りである。

i) 酸化物ナノホールアレイ

15 1) TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 SiO_2 またはその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、アスペクト比が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイの場合は、光触媒用材料として有用である。特に、広い比表面積を有することから高い光触媒活性が得られる。

20 2) 上記ナノホールアレイの場合は、壁内にA g、P t及びC u微粒子から選
ばれる少なくとも1種を分散させることで可視光応答型光触媒用材料として有用
である。特に広い比表面積を有することから高い光触媒活性が得られる。

3) 上記ナノホールアレイはまた、ナノホール中に WO_3 を担持することによりエネルギー貯蔵型光触媒用ナノホールアレイとして有用である。特に、ナノホール中の WO_3 は光を貯蔵し、さらに貯蔵した光で触媒特性を得ることができる新たな光触媒材料を提供する。

4) TiO_2 、または SiO_2 からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも50 μm 以上の長さを有し、アスペクト比が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイの場合は、 Ag が担持されることにより

WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

11

フォトクロミズム用ナノホールアレイとして有用である。特に、 A_g を多く担持させることができるので、「色を保存する」フォトクロミズム機能を増大させることができる。

5) TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 またはその混合物またはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも $50\mu m$ 以上の長さを有し、アスペクト比が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイの場合は、色素増感型太陽電池ナノホールアレイとして有用である。特に、電解液との接触面積を増加させ、反応性を飛躍的に高めることができる。

6) V_2O_5 、または TiO_2 からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも $50\mu m$ 以上の長さを有し、アスペクト比が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイは、リチウムイオンバッテリー正極として有用である。正極における反応面積を増大させることができるので、2次電池の性能を飛躍的に向上させることができる。

7) ZnO 、または TiO からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも $50\mu m$ 以上の長さを有し、アスペクト比が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイは、熱電変換材料として有用である。熱伝導率を低く保ったまま、電気伝導率のみを向上させることができる。

8) ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、または ZrO_2 からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも $50\mu m$ 以上の長さを有し、アスペクト比が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイの場合は、ナノホール中にナノ金属を埋め込むと、熱電変換材料として有用である。熱伝導率を低く保ったまま、電気伝導率のみを向上させることができる。

9) TiO 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 またはその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも $50\mu m$ 以上の長さを有し、アスペクト比が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイは、ガスセンサー用ナノホールアレイとして有用である。比表面積が大きいために、気体分子の吸着面積が増大し、センサー特性の向上に役立つ。

10) SnO_2 からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも $50\mu m$ 以上の長さ

を有し、アスペクト比が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイは、湿度センサー材料として有用である。

11) TiO 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 またはその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも $50\mu m$ 以上の長さを有し、アスペクト比が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイは、においセンサー用ナノホールアレイとして有用である。

12) TiO_2 からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも $50\mu m$ 以上の長さを有し、アスペクト比が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイは光センサー用ナノホールアレイとして有用である。

13) TiO_2 からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも $50\mu m$ 以上の長さを有し、アスペクト比が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイは、フォトニック結晶用ナノホールアレイとして有用である。

14) Al_2O_3 以外の酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも $50\mu m$ 以上の長さを有し、アスペクト比が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイは、耐久性に優れた高温フィルター用ナノホールアレイとして有用である。例えば、ダイオキシン用フィルターとして有用である。

15) ZrO_2 及び Y_2O_3 の複合酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも $50\mu m$ 以上の長さを有し、アスペクト比が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイは、固体酸化物燃料電池等の電解質材料用ナノホールアレイとして有用である。燃料電池の構成単位は、電解質を二枚の電極で挟んだ単電池である。使用する電解質の種類により、いくつかに分類できるが、本発明に係るナノ構造体は、固体酸化物燃料電池へ応用することができる。固体酸化物燃料電池の電解質としては、 $ZrO_2-Y_2O_3$ (Yttria Stabilized Zirconia; YSZ) の薄膜が使用される。本発明のYSZナノホールアレイは、電解質が酸化物であるため、高温で触媒なしで使用できるという特徴を有し、そのため、固体酸化物燃料電池の電解質材料として使用できる。

16) Al_2O_3 以外の酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも 50

5 μm 以上の長さを有し、アスペクト比が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイは、各種気体及び各種液体の分離、滅菌フィルター用ナノホールアレイとして有用である。例えば、医療ガスの分離・滅菌、その他、細胞の分離、環境ホルモン等の難処理物の分離、分解、FP（核分裂生成物）の分離・固定化、各種廃液の浄化フィルターとして有用である。

また、各種酸化物ナノホールアレイは、バイオフィルターとして有用である。例えば、主なウィルスの大きさは、ヘルペスウィルスで直径120nmから200nm、ワクチニアウィルス（天然痘のワクチン）で直径200nmから300nm、インフルエンザウィルスで直径80nmから120nmとなっており、ナノホールアレイ（孔径約200nm）は、これらのウィルスを分離するのに適した大きさであるといえる。

さらに、 TiO_2 ナノホールアレイのように光触媒機能を有する場合は、フィルター機能に加えて光触媒による殺菌機能も付与できる。これにより、細菌やウィルスを含む全ての病因微生物の除去が可能なフィルタリングシステムとすることができる。また、ナノホールアレイの孔径は各種ウィルスの培養にも適している。実験用のウィルスを培養するための培養器、すなわちバイオリアクターとしても有用である。

17) 式： MO_b （但し、MはZr、Fe、Ni、Ti、またはSiである。bは酸素原子の数である。）で示される酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも50 μm 以上の長さを有し、アスペクト比が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイであって、 Li_2O を担持した材料は CO_2 固定材料として有用である。

18) 式： Li_aMO_b （但し、MはZr、Fe、Ni、Ti、またはSiである。aはリチウム原子の数であり、bは酸素原子の数である。）で示される酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも50 μm 以上の長さを有し、アスペクト比が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイは CO_2 固定材料として有用である。

19) Fe_2O_3 と ZrO_2 、 Fe_2O_3 と TiO_2 、 Fe_2O_3 と SnO_2 、 Fe_3O_4 と ZrO_2 、 Fe_3O_4 と TiO_2 、 Fe_3O_4 と SnO_2 のいずれか一種類の組を

含む積層酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、アスペクト比が 100 以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイは、高密度記憶媒体用ナノホールアレイとしても有用である。

5 ii) 基盤付酸化物ナノホールアレイ

20) TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 SiO_2 又はその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホール孔が少なくとも $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、アスペクト比が 5 以上のナノホールが基盤上に束状に集積してなる基盤付ナノホールアレイの場合は、光触媒用材料として有用である。特に、広い比表面積を有することから高い光触媒活性が得られる。

21) TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 SiO_2 又はその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールが少なくとも $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、アスペクト比が 5 以上のナノホールが基盤上に束状に集積してなる基盤付ナノホールアレイの場合は、壁内に少なくとも Ag 、 Pt 及び Cu 微粒子から選ばれる 1 種を分散させることで可視光応答型光触媒用材料として有用なものとなる。特に広い比表面積を有することから高い光触媒活性が得られる。

22) TiO_2 、又は SiO_2 からなり、ナノホールが少なくとも $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、アスペクト比が 5 以上のナノホールが基盤上に束状に集積してなる基盤付ナノホールアレイの場合は、 Ag が担持されることによりフォトクロミズム用ナノホールアレイとして有用である。特に、 Ag を多く担持させることができるので、「色を保存する」フォトクロミズム機能を増大させることができる。

23) TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、又は SiO_2 からなり、ナノホールが少なくとも $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、アスペクト比が 5 以上のナノホールが基盤上に束状に集積してなる基盤付ナノホールアレイ層はまた、ナノホール中に WO_3 を担持することによりエネルギー貯蔵型光触媒用ナノホールアレイとして有用である。特に、ナノホール中の WO_3 は光を貯蔵し、さらに貯蔵した光で触媒特性を得ることができる新たな光触媒材料を提供する。

24) TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 またはその混合物またはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールが少なくとも $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、アスペクト比が 5

WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

15

以上のナノホールが基盤上に束状に集積してなる基盤付ナノホールアレイの場合は、色素増感型太陽電池ナノホールアレイとして有用である。特に、電解液との接触面積を増加させ、反応性を飛躍的に高めることができる。また、基盤は集電用電極として使用することもできる。

5 25) V_2O_5 、又は TiO_2 からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu m$ 以上の長さを有し、アスペクト比が5以上のナノホールが基盤上に束状に集積してなる基盤付ナノホールアレイは、リチウムイオンバッテリー正極として有用である。正極における反応面積を増大させることができ、基盤は集電用電極としての機能を持たせることができるので、2次電池の性能を飛躍的に向上させることができる。

10 26) ZnO 、又は TiO からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu m$ 以上の長さを有し、アスペクト比が5以上のナノホールが基盤上に束状に集積してなる基盤付ナノホールアレイは、熱電変換材料として有用である。熱伝導率を低く保ったまま、電気伝導率のみを向上させることができる。また、基盤は集電用電極としての機能を持たせることができる。

15 27) ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、又は ZrO_2 からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu m$ 以上の長さを有し、アスペクト比が5以上のナノホールが基盤上に束状に集積してなる基盤付ナノホールアレイの場合は、ナノホール中にナノ金属を埋め込むと、熱電変換材料として有用である。熱伝導率を低く保ったまま、電気伝導率のみを向上させることができる。また、基盤は集電用電極としての機能を持たせることができる。

20 28) TiO 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 またはその混合物からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu m$ 以上の長さを有し、アスペクト比が5以上のナノホールが基盤上に束状に集積してなる基盤付ナノホールアレイは、ガスセンサー用ナノホールアレイとして有用である。比表面積が大きいために、気体分子の吸着面積が増大し、センサー特性の向上に役立つ。また、基盤は集電用電極としての機能を持たせることができる。

25 29) SnO_2 からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu m$ 以上の長さを有し、アスペクト比が5以上のナノホールが基盤上に束状に集積してなる基盤付ナノホールアレイは、湿度センサー材料として有用である。また、基盤は集電用電極とし

ての機能を持たせることができる。

30) TiO 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 またはその混合物からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、アスペクト比が5以上のナノホールが束状に集積してなる基盤付ナノホールアレイは、
5 においセンサー用ナノホールアレイとして有用である。また、基盤は集電用電極としての機能を持たせることができる。

31) TiO_2 からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、アスペクト比が5以上のナノホールが基盤上に束状に集積してなる基盤付ナノホールアレイは、光センサー用ナノホールアレイとして有用である。また、基盤は集
10 電用電極としての機能を持たせることができる。

32) TiO_2 からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、アスペクト比が5以上のナノホールが基盤上に束状に集積してなる基盤付ナノホールアレイは、フォトリソニック結晶用ナノホールアレイとして有用である。

33) 式： MO_b （但し、MはZr、Fe、Ni、Ti、又はSiである。）で
15 示される酸化物からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、アスペクト比が5以上のナノホールが基盤上に束状に集積したナノホールアレイであって、 Li_2O を担持した材料は CO_2 固定材料として有用である。

34) 式： Li_aMO_b （但し、MはZr、Fe、Ni、Ti、又はSiである。
20 aはリチウムの原子の数であり、bは酸素原子の数である。）で示される酸化物からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、アスペクト比が5以上のナノホールが基盤上に束状に集積した基盤付ナノホールアレイは CO_2 固定材料として有用である。

35) Fe_2O_3 と ZrO_2 、 Fe_2O_3 と TiO_2 、 Fe_2O_3 と SnO_2 のいずれ
25 か一種類の組を含む積層酸化物からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、アスペクト比が5以上のナノホールが基盤上に束状に集積した基盤付ナノホールアレイは、高密度記憶媒体用ナノホールアレイとしても有用である。

iii) 酸化物ナノロッド

36) TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 SiO_2 又はその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノロッド長が少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、アス

ペクト比が5以上であるナノロッドは、母材補強材料として有用である。

37) TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 SiO_2 又はその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノロッドが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、アスペクト比が5以上であるナノロッドの場合は、光触媒用材料として有用である。特に、広い比表面積を有することから高い光触媒活性が得られる。

38) TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 SiO_2 又はその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノロッドが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、アスペクト比が5以上であるナノロッドの場合は、壁内に少なくともAg、Pt及びCu微粒子から選ばれる1種を分散させることで可視光応答型光触媒用材料として有用なものとなる。特に広い比表面積を有することから高い光触媒活性が得られる。

iv) 酸化物ナノホール（酸化物ナノ針）

39) Al_2O_3 以外の酸化物からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さ、 $10\text{nm}\sim 500\text{nm}$ の直径を有し、アスペクト比が5以上であるナノホール（ナノ針）は、マイクロインジェクション用針として有用である。特に、 TiO_2 からなるナノホール（ナノ針）では、その光触媒機能を利用することで、針の内外面を滅菌することもできる。ここで、マイクロインジェクションとは、単一細胞を操作して、遺伝子等の物質を直接出し入れすることであり、本発明に係る酸化物ナノ針を使用することで、よりの確で正確な細胞操作が実現できる。

40) Al_2O_3 以外の酸化物からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さ、 $10\text{nm}\sim 500\text{nm}$ の直径を有し、アスペクト比が5以上であるナノホール（ナノ針）はマイクロ手術用針として有用である。従来のガラスキャピラリーの代わりに本発明に係るナノ針を使用することにより、より微小な領域に対してのピンポイント治療が可能となる。また、上記マイクロインジェクションの場合と同様、 TiO_2 からなるナノ針では、針の内外面を滅菌することができるため、マイクロ手術において好適に使用することができる。本発明に係るナノ針によれば、径の揃った針を短時間に大量に生産することができ、過度の投与がもたらす患者への負担も軽減される。

41) Al_2O_3 以外の酸化物からなり、ナノホールが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の

長さ、10 nm～500 nmの直径を有し、アスペクト比が5以上であるナノホール（ナノ針）は、マイクロ接着用針として有用である。10 nm～500 nmの直径を有するナノ針を使用することで、これまで以上に極微量の接着剤を正確に塗布することができる。これにより、半導体・機械分野において、ハードディスクヘッドの接着や光学系微小レンズの接着にも使用することができる。また、医療分野における器具や人工臓器や、航空宇宙分野における人工衛星等も、このナノ針により小型化することができる。

（従来技術より有効な効果）

本発明によれば、テンプレートのナノ構造を一定の水溶液中へ浸漬し、上記テンプレートのナノ構造を目的酸化物で置換することによって、目的酸化物のナノ構造体を容易に製造できる。本発明によれば、各種酸化物のナノ構造体を製造することができるので、各種デバイスの機能材料ならびに各種フィルター等として有用なナノ構造体を提供することができる。

図面の簡単な説明

図1は、陽極酸化アルミナのナノ構造の概略図である。

図2は、本発明に係る酸化物ナノホールアレイの概略図である。

図3は、本発明に係る基盤付酸化物ナノホールアレイの概略図である。

図4（a）は酸化物ナノロッドアレイの概略図であり、（b）は基盤を配した酸化物ナノロッドアレイの概略図であり、（c）はナノロッドアレイを分離したナノロッドの概略図である。

図5は、本発明に係る酸化物ナノホール（酸化物ナノ針）の概略図である。

図6（a）～（c）は、本発明に係る酸化物ナノホールアレイ、酸化物ナノロッド、酸化物ナノ針の製造方法において使用されるテンプレートの概略断面図である。

図7（a）、（b）は、本発明に係る基盤付酸化物ナノホールアレイの製造方法において使用されるテンプレートの概略断面図である。

図8（a）～（d）は、基盤付酸化物ナノホールアレイの製造工程を示した概念図である。

図 9 (a) ~ (e) は、従来の転写技術である。

図 10 は、置換反応工程を示す概念図である。

図 11 は、本発明の酸化チタンナノホールアレイを湿式太陽電池に適用した場合の概念図である。

5 図 12 は、本発明の酸化チタンナノホールアレイを光触媒材料に適用した場合の概念図である。

図 13 は、本発明の酸化亜鉛ナノホールアレイを熱電変換材料に適用した場合の概念図である。

10 図 14 は、本発明の酸化バナジウムナノホールアレイをリチウムイオンバッテリーの正極に適用した場合の概念図である。

図 15 は、マイクロインジェクションの概念図である。

図 16 は、マイクロ手術の概念図である。

図 17 は、マイクロ接着の概念図である。

図 18 は、ガラスキャピラリーに取り付けた酸化物ナノ針の概略図である。

15 図 19 は、 SnO_2 ナノホールアレイの走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察像である。

図 20 は、 TiO_2 ナノホールアレイの SEM 観察像である。

図 21 は、 ZrO_2 ナノホールアレイの SEM 観察像である。

図 22 は、 FeOOH ナノホールアレイの SEM 観察像である。

20 図 23 は、 ZnO のナノホールアレイの SEM 観察像である。

図 24 は、基盤付 TiO_2 ナノホールアレイの SEM 観察像である。

図 25 は、捕捉剤を混合させずに作成された SnO_2 ナノロッドの SEM 観察像である。

25 図 26 は、捕捉剤を混合させて作成された SnO_2 ナノロッドの SEM 観察像である。

図 27 は、捕捉剤を混合させずに作成された TiO_2 ナノロッドの SEM 観察像である。

図 28 は、捕捉剤を混合させずに作成された ZnO ナノロッドの SEM 観察像である。

図 29 は、 TiO_2 ナノ針の SEM 観察像である。

図 30 は、 TiO_2 ナノ針の SEM 観察像である。

発明を実施するための最良の形態

5 本発明は次の工程により実施される。

(1) テンプレートの作成

10 テンプレートとして用いる陽極酸化アルミナは高純度アルミニウムを陽極酸化することで得られる。必要であれば、こうして得た陽極酸化アルミナに適切な処理を施すことによって陽極酸化アルミナを貫通孔とする。また、基盤付ナノホール
10 アルレイの製造方法においては、図 8 に示すように、基盤 6 の上に高純度のアルミニウムを蒸着させることによりアルミニウム層 10 を形成し、その主要面を陽極酸化することで、陽極酸化アルミナ層 1 がアルミニウム層 10 上に形成された
15 テンプレートを作成することができ (図 8 (c))、そのテンプレートを下記溶液に浸漬することで陽極酸化アルミナ 1 を目的酸化物 11 で置換し、図 8 (d) に示すような基盤付ナノホールアルレイを得ることができる。また、基盤付酸化物
ナノロッドアルレイを作成する場合も、上記テンプレートを使用してもよい。

(2) フッ化物錯体イオン水溶液の調整

目的となる金属を含むフッ化物錯体溶液を $0.1 \text{ mmol/l} \sim 0.5 \text{ mol/l}$ の濃度に調整する。代表的な調整の方法として以下に 3 種類の方法を示す。

20 1) $(\text{NH}_4)_2\text{MF}_6$ (但し、式は M を 4 価として換算した時の一般式で、式中、M は遷移元素、IA 族元素、IIA 族元素、IIIB 族元素、IVB 族元素、VB 族元素または VIB 族元素を示す。) を純水に溶解し、適切な濃度に調整することによりフッ化物錯体イオン水溶液を得る。

25 2) $\text{NH}_4\text{F}-\text{HF}$ 1.0 mol/l に MOOH (但し、式は M を 3 価として換算したときの一般式で、M は遷移元素、IA 族元素、IIA 族元素、IIIB 族元素、IVB 族元素、VB 族元素、または VIB 族元素を示す) もしくは MO 。(c は酸素原子の数である。) を溶解し飽和させる。その後、溶液を適切な濃度に希釈することによりフッ化物錯体イオン水溶液を得る。

3) 純水に MF_d (d はフッ素原子の数である。) を溶解し、適切な濃度で調整

することによりフッ化物錯体イオン水溶液を得る。

(3) 置換反応

本発明に係る置換技術とは、無機溶液プロセスにおいて、目的とする酸化物の析出反応が起こると同時に、陽極酸化アルミナの溶解反応が起こるものである。

5 酸化物ナノロッドの製造方法においては、溶解反応より析出反応を優位とすることで、ホール内が詰まりロッド状体を得られる。従来の転写技術では、まず図9(a)に示すテンプレート1（陽極酸化アルミナ）の孔2の中にPMMA（P o l y m e t h y l m e t h a c r y l a t e（ポリメチルメタクリレート））等の有機物12を充填し(図9(b))、その後陽極酸化アルミナ1を溶解し充填物12
10 を取り出す(図9(c))。もう一度目的とする物質11を注入して転写した後に(図9(d))、PMMA12を溶解する(図9(e))ことで目的とする酸化物ナノ構造体11を得る技術であり、この技術では何度も同じ工程を繰り返す必要があるが、本発明に係る置換技術によると、一つの工程で図9(a)の状態から図2～3に示すようなチューブ状体4若しくは円柱状体8が束状に集積したナノ構造体を得ることができる。
15

図10を用いて、酸化物ナノ構造体の作成方法を説明する。上記フッ化物錯体イオン水溶液に陽極酸化アルミナを垂直に浸した。そのまま、適切な温度に保ったまま数十分から数時間浸漬し、酸化物ナノホールアレイを得た。金属フッ化物錯体イオン水溶液を含む水溶液は

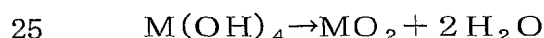


の平衡状態にあり、この式は、

フルオロ錯体と水との反応：



及び、脱水反応され金属酸化物が生成される反応：



とから構成される。

この平衡を右に進めるために、

陽極酸化アルミナの溶解反応：



を用いた。その結果、陽極酸化アルミナからなるナノ構造層の一部または全部が、目的とする酸化物で置換され、ナノホール若しくはナノロッドが束状に集積されたナノ構造が得られる。

(4) 分離工程

- 5 基盤を配していないナノ構造体の場合、所望の溶液により残留アルミナを溶解することにより、束状に集積されたナノロッドアレイを、分離独立した状態のナノロッドとすることもできる。上記溶液としては、最終的に得られた目的の酸化物ナノ構造体には反応せず、かつその目的酸化物の周辺に残留している陽極酸化アルミナのみ溶解するものであれば酸性溶液であってもアルカリ溶液であっても
- 10 良い。好ましい溶液としては、リン酸水溶液である。上記リン酸水溶液の濃度は、好ましくは1～10重量%であり、さらに好ましくはおよそ5重量%である。この分離工程において、上記のような溶解による方法を使用せず、他の方法を使用してナノ構造体を分離してもよい。

(5) 後処理

- 15 ナノ構造体を純水中で数十秒間超音波洗浄した後にアセトン中にて数十秒間超音波洗浄を行う。この処理によってナノホールアレイ表面に析出した析出物を取り除くことができる。

湿式太陽電池構成

- 図11に色素増感型太陽電池の模式図を示す。一般的には、透明な導電性ガラス板に TiO_2 などの半導体粉末を焼き付け、更に色素を吸着させた電極を負極として用い、同じく導電性ガラス板の正極、そしてその間に電解質を挟んだような構造をしている。(1) このセルに光が入射すると色素が光を吸収し、電子を放出する。(2) この電子は、半導体である TiO_2 にすばやく移動し、電極に伝わり、対極にて電解質を還元する。(3) 電解質は色素に電子を与えることで酸化され、再び始めの状態に戻る。この(1)～(3)の工程を繰り返すことにより電気を発生させる。負極に用いている TiO_2 粉末の代わりに TiO_2 ナノ構造体を用いることで、電極と電解質との接触面積を大幅に向上させることができることから、良い光電変換効率を得られる。

光触媒材料

WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

23

図 1 2 に光触媒材料の模式図を示す。T i O₂に光が入射すると電子・ホール対が生成される。この電子やホールが外部に放出されることで酸化・還元反応が生じる。このことにより、有害物質等をC O₂やH₂O等に分解することもできる。T i O₂ナノ構造体を用いることで、T i O₂の光を吸収する面積が増大することから、良い分解効率が得られる。

熱電変換材料

図 1 3 に熱電変換材料の模式図を示す。熱電変換材料とは、ゼーベック効果を利用して熱を電気に直接変換する材料である。p 型半導体及びn 型半導体のそれぞれの両端に温度差をつけることによって、半導体内に電氣的な偏りができ、熱起電力を発生させることができる。

熱電変換材料の性能向上のためには、高い電気伝導率とゼーベック係数並びに低い熱伝導率を同時に併せ持つことが要求される。酸化物ナノホールアレイのホール中に金属元素を充填した複合材料が開発できれば、酸化物部分で高いゼーベック係数を、金属部分で高い電気伝導率を得ることができる。また、酸化物ナノホールアレイの壁面の厚さをシングルナノサイズとすることで、電気キャリアはそのままフォノンのみを散乱させることが可能となり、ひいては格子熱伝導率を大幅に低減できる。酸化物ナノホールアレイの種類としては、バルク材でも高い性能を示すZ n Oが理想的であるが、T i O₂等のその他の酸化物についても充填した金属部分で効率的な電気伝導が達成できれば、高い性能を得ることができる。酸化物ナノホールアレイとして、基盤付酸化物ナノホールアレイを使用しても良い。

L i イオンバッテリー

図 1 4 にL i イオンバッテリーの模式図を示す。L i イオンバッテリーは正極材料・負極材料が電解質のL i イオンと反応し、充電・放電を行う。図 1 4 のL i イオンバッテリーには、一例として正極にV₂O₅ナノホールアレイを、負極に層状炭素を、電解液にL i C l O₄等を使用したものを示している。正極にV₂O₅ナノホールアレイを用いることで、電解質との反応面積が大きくなるために、エネルギー密度が大きくなる。

燃料電池

燃料電池の構成単位は、電解質を二枚の電極で挟んだ単電池である。使用する電解質の種類により、いくつかに分類できるが、ここでは、固体酸化物燃料電池へ応用することができる。固体酸化物燃料電池の電解質としては、 $ZrO_2-Y_2O_3$ (Yttria Stabilized Zirconia; YSZ) の薄膜が使用されている。電解質が酸化物であるため、高温で触媒なしで使用できるという特徴を有する。YSZ ナノホールアレイは、固体酸化物燃料電池の電解質材料として使用することができる。

母材の強度補強材

樹脂中にナノロッドを混合させることにより、ナノロッドは強度補強材として使用することができる。アスペクト比を大きくすると異方性が向上するため樹脂の強度が高まる。

マイクロインジェクション、マイクロ手術、マイクロ接着

図15～17にマイクロインジェクション、マイクロ手術、マイクロ接着における概念図を示す。図15のマイクロインジェクションの概念図において、21は、ガラスキャピラリーに取り付けた酸化物ナノ針を示し、22は細胞を示す。また、図16のマイクロ手術の概念図において、23は患者の患部（臓器）を示し、図17のマイクロ接着の概念図において、24はマイクロマシーンを示す。ここで、マイクロインジェクションとは、単一の細胞を操作して、遺伝子等の物質を直接挿入したり取り出したりすることをいい、また、マイクロ手術とは、顕微鏡等を使用して、複雑で微細な構造を持つ臓器等の極微小領域を手術することをいう。さらに、マイクロ接着とは、マイクロマシーンの微小領域に極微量の接着剤を塗布することをいう。現在、対象物を正確に操作・加工したり、微小領域に物質を導入したりするためのツールとして、先端を孔径500nm程度にまで加工したガラスキャピラリーが用いられている。しかし、単一の細胞に対して遺伝子等を出し入れするなどの特定の分野においては、適切な大きさとはいえない。そこで、本発明に係る孔径が10～500nmの酸化物ナノ針25を従来用いられてきた孔径500nm程度のガラスキャピラリー26に取り付けて使用すれば（図18）、「マイクロインジェクション」では、よりの確で正確な細胞操作を行うことができ、「マイクロ手術」では、ピンポイントでの治療が可能となり患

者に与える負担が軽減でき、また「マイクロ接着」では、極微量の接着剤を正確に塗布することができる。酸化物ナノ針は、容易にまた安価に短時間で作成することができる。

5 (実施例 1)

(SnO_2 ナノホールアレイの作成)

テンプレートとなる陽極酸化アルミナ (形状、寸法: 13ϕ の円盤, Whatman 社製 商品名 anodisc) を用意し、他方、 H_2O と $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$ とで 0.1mol/l のフッ化スズ錯体溶液を調整し、該溶液に 25°C で 60 分間浸漬すると、テンプレートの陽極酸化アルミナが SnO_2 で置換されたナノホールアレイが得られた。図 19 は、その SEM (走査型電子顕微鏡) 写真を示す。

(実施例 2)

(TiO_2 ナノホールアレイの作成)

15 テンプレートとなる陽極酸化アルミナ (形状、寸法: 13ϕ の円盤, Whatman 社製 商品名 anodisc) を用意し、他方、 H_2O と $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ とで 0.1mol/l のフッ化チタン錯体溶液を調整し、該溶液に 10°C で 240 分間浸漬すると、テンプレートの陽極酸化アルミナが TiO_2 で置換されたナノホールアレイが得られた。図 20 はその SEM 写真を示す。

20 (実施例 3)

(ZrO_2 ナノホールアレイの作成)

25 テンプレートとなる陽極酸化アルミナ (形状、寸法: 13ϕ の円盤, Whatman 社製 商品名 anodisc) を用意し、他方、 H_2O と $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ とで 0.05mol/l のフッ化ジルコン錯体溶液を調整し、該溶液に 25°C で 120 分間浸漬すると、テンプレートの陽極酸化アルミナが ZrO_2 で置換されたナノホールアレイが得られた。図 21 はその SEM 写真を示す。

(実施例 4)

(FeOOH ナノホールアレイの作成)

テンプレートとなる陽極酸化アルミナ (形状、寸法: 13ϕ の円盤, What

WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

26

man社製 商品名anodisc)を用意し、他方、 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HFO} \cdot 1\text{mol}/1$ と FeOOH とで $7\text{mol}/1$ のフッ化鉄錯体溶液を調整し、該溶液に 20°C で120分間浸漬すると、テンプレートの陽極酸化アルミナが FeOOH で置換されたナノホールアレイが得られた。図22はそのSEM写真を示す。

5 (実施例5)

(ZnOナノホールアレイの作成)

テンプレートとなる陽極酸化アルミナ(形状、寸法: 13ϕ の円盤, Whatman社製 商品名anodisc)を用意し、他方、 H_2O と ZnF_2 とで $0.1\text{mol}/1$ のフッ化亜鉛錯体溶液を調整し、該溶液に 20°C で120分間浸漬

10 すると、テンプレートの陽極酸化アルミナがZnOで置換されたナノスルーホールアレイが得られた。図23はそのSEM写真を示す。

(実施例6)

(基盤付 TiO_2 ナノホールアレイの作成)15

$10\text{mm} \times 30\text{mm} \times 500\mu\text{m}$ (厚さ)のアルミニウム板の表面を 20°C で5分間、 H_3PO_5 の $0.3\text{mol}/1$ 溶液中・ 200V で陽極酸化することで、表面が陽極酸化アルミナで覆われたアルミニウム板を得た(試料1とする)。ここでは、陽極酸化されずに残ったアルミニウム板を基盤として使用している。

他方、 H_2O と $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ を調合することで $0.1\text{mol}/1$ のフッ化チタン錯体溶液を得た(溶液1とする)。

20

試料1を溶液1中に 20°C で120分間浸漬することで、アルミニウム板表面の酸化アルミニウムが TiO_2 で置換された、基盤付 TiO_2 ナノホールアレイを得た。図24にその表面のSEM観察像を示す。

(実施例7)

(基盤付 SnO_2 ナノホールアレイの作成)25

上記実施例6と同様のテンプレートを用意し、他方、 H_2O と $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$ とでフッ化スズ錯体溶液を調整し、該溶液にテンプレートを浸漬すると、テンプレートの酸化アルミナが SnO_2 で置換された基盤付ナノホールアレイが得られる。

(実施例8)

WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

27

(基盤付 ZrO_2 ナノホールアレイの作成)

上記実施例 6 と同様のテンプレートを用意し、他方、 H_2O と $(NH_4)_2ZrF_6$ とでフッ化ジルコン錯体溶液を調整し、該溶液にテンプレートを浸漬すると、テンプレートの酸化アルミナが ZrO_2 で置換された基盤付ナノホールアレイが得られる。

(実施例 9)

(基盤付 $FeOOH$ ナノホールアレイの作成)

上記実施例 6 と同様のテンプレートを用意し、他方、 $NH_4F \cdot HF$ と $FeOOH$ とでフッ化鉄錯体溶液を調整し、該溶液にテンプレートを浸漬すると、テンプレートの酸化アルミナが $FeOOH$ で置換された基盤付ナノホールアレイが得られる。

(実施例 10)

(基盤付 ZnO ナノホールアレイの作成)

上記実施例 6 と同様のテンプレートを用意し、他方、 H_2O と ZnF_2 とでフッ化亜鉛錯体溶液を調整し、該溶液にテンプレートを浸漬すると、テンプレートの酸化アルミナが ZnO で置換された基盤付ナノホールアレイが得られる。

(実施例 11)

(SnO_2 ナノロッドの作成)

テンプレートとなる陽極酸化アルミナ (形状、寸法: 13ϕ の円盤、Whatman 社製 商品名 anodisc) を用意し、他方、 H_2O と $(NH_4)_2SnF_6$ とで 0.1 mol/l のフッ化スズ錯体溶液を調整し、該溶液に 60°C で 30 分間浸漬すると、テンプレートの酸化アルミナが SnO_2 で置換されたナノロッドアレイが得られた。本実施例においては、捕捉剤を混合していない。図 25 はその SEM 写真を示す。その後、残留アルミナを 5 重量% のリン酸水溶液により溶解することにより SnO_2 ナノロッドが得られた。

(実施例 12)

(TiO_2 ナノロッドの作成)

テンプレートとなる陽極酸化アルミナ (形状、寸法: 13ϕ の円盤、Whatman 社製 商品名 anodisc) を用意し、他方、 H_2O と $(NH_4)_2Ti$

F₆とで0.1mol/lのフッ化チタン錯体溶液を調整し、該溶液に20℃で180分間浸漬すると、テンプレートの酸化アルミナがTiO₂で置換されたナノロッドが得られた。ここでは、フッ化チタン錯体溶液中に、捕捉剤であるH₂BO₃0.1mol/lを混合した。図26はそのSEM写真を示す。その後、
5 残留アルミナを5重量%のリン酸水溶液により溶解することによりTiO₂ナノロッドが得られた。

(実施例13)

(TiO₂ナノロッドの作成)

テンプレートとなる陽極酸化アルミナ(形状、寸法:13φの円盤、What
10 man社製 商品名anodisc)を用意し、他方、H₂Oと(NH₄)₂TiF₆とで0.1mol/lのフッ化チタン錯体溶液を調整し、該溶液に60℃で60分間浸漬すると、テンプレートの酸化アルミナがTiO₂で置換されたナノロッドが得られた。ここでは、フッ化チタン錯体溶液中に、捕捉剤を混合していない。図27には、そのSEM写真を示す。その後、残留アルミナを5重量%の
15 リン酸水溶液により溶解することによりTiO₂ナノロッドが得られた。

(実施例14)

(ZnOナノロッドの作成)

テンプレートとなる陽極酸化アルミナ(形状、寸法:13φの円盤、What
man社製 商品名anodisc)を用意し、他方、H₂OとZnF₂とで0.
20 1mol/lのフッ化亜鉛錯体溶液を調整し、該溶液に25℃で120分間浸漬すると、テンプレートの酸化アルミナがZnOで置換されたナノロッドが得られた。図28はそのSEM写真を示す。その後、残留アルミナを5重量%のリン酸水溶液により溶解することによりZnOナノロッドが得られた。

(実施例15)

25 (ZrO₂ナノロッドの作成)

テンプレートとなる陽極酸化アルミナ(形状、寸法:13φの円盤、What
man社製 商品名anodisc)を用意し、他方、H₂Oと(NH₄)₂ZrF₆とで0.05mol/lのフッ化ジルコン錯体溶液を調整し、該溶液に浸漬すると、テンプレートの酸化アルミナがZrO₂で置換されたナノロッドが得ら

れる。その後、残留アルミナを5重量%のリン酸水溶液により溶解することによりZrO₂ナノロッドが得られる。

(実施例16)

(TiO₂ナノ針の作成)

- 5 テンプレートとなる陽極酸化アルミナ（形状、寸法：13φの円盤、Whatman社製 商品名anodisc）を用意し、他方、H₂Oと(NH₄)₂TiF₆とで0.1mol/lのフッ化チタン錯体溶液を調整し、該溶液に20℃で60分間浸漬すると、テンプレートの酸化アルミナがTiO₂で置換されたナノホールアレイが得られた。その後、残留アルミナを5重量%のリン酸水溶液により溶解することによりTiO₂ナノ針が得られた。図29はTiO₂ナノ針のSEM写真を示す。さらに、図30は、それを拡大したSEM写真を示す。
- 10

(実施例17)

(SnO₂ナノ針の作成)

- 15 テンプレートとなる陽極酸化アルミナ（形状、寸法：13φの円盤、Whatman社製 商品名anodisc）を用意し、他方、H₂Oと(NH₄)₂SnF₆とでフッ化スズ錯体溶液を調整し、該溶液に浸漬すると、テンプレートの酸化アルミナがSnO₂で置換されたナノホールアレイが得られる。その後、残留アルミナを5重量%のリン酸水溶液により溶解することによりSnO₂ナノ針が得られる。

- 20 (実施例18)

(ZnOナノ針の作成)

- 25 テンプレートとなる陽極酸化アルミナ（形状、寸法：13φの円盤、Whatman社製 商品名anodisc）を用意し、他方、H₂OとZnF₂とでフッ化亜鉛錯体溶液を調整し、該溶液に浸漬すると、テンプレートの酸化アルミナがZnOで置換されたナノホールアレイが得られる。その後、残留アルミナを5重量%のリン酸水溶液により溶解することによりZnOナノ針が得られる。

産業上の利用の可能性

本発明に係る酸化物ナノホールアレイ及び基盤付酸化物ナノホールアレイは、

WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

30

湿式太陽電池・リチウムイオンバッテリー用電極材料、光触媒材料、熱電変換材料、水素吸蔵材料、各種センサー、フォトニック結晶材料、発光素子などのエネルギーの貯蔵・運搬・変換用材料に利用することができる。また、細胞の分離、医療ガスの分離・滅菌、環境ホルモン等の難処理物の分離・分解、 NO_x 、 CO_x の固定化、FP（核分裂生成物）ガスの分離・固定化、各種廃液の浄化などの各種フィルター、吸蔵材、触媒として利用可能である。

また、各種酸化物ナノホールアレイは、バイオフィルターとして利用できる。例えば、主なウィルスの大きさは、ヘルペスウィルスで直径120nmから200nm、ワクチニアウィルス（天然痘のワクチン）で直径200nmから300nm、インフルエンザウィルスで直径80nmから120nmとなっており、ナノホールアレイ（孔径約200nm）は、これらのウィルスを分離するのに適した大きさである。

さらに、 TiO_2 ナノホールアレイのように光触媒機能を有する場合は、フィルター機能に加えて光触媒による殺菌機能も付与できる。これにより、細菌やウィルスを含む全ての病因微生物の除去が可能なフィルタリングシステムへと発展できる。また、ナノホールアレイの孔径は各種ウィルスの培養にも適している。実験用のウィルスを培養するための培養器、すなわちバイオリアクターとしての応用できる。酸化物ナノロッドは、樹脂等の材料中に混合させて使用する強度補強材として利用可能である。アスペクト比を大きくすると異方性が向上するため、現在使用されている、高分子樹脂中にカーボンを分散させた複合材料より高強度化が図れる。また、機能性を有する酸化物ナノロッドを母材に混合することにより、その機能性（例えば、 TiO_2 であれば光触媒作用）を母材に付与することができる。

酸化物ナノ針は、バイオ分野での「マイクロインジェクション」、医療分野での「マイクロ手術」、半導体・機械分野での「マイクロ接着」において利用可能である。現在これらの分野では、研究対象を正確に操作・加工したり、微小領域に物質を導入したりするためのツールとして、先端を孔径500nm程度にまで加工したガラスキャピラリーが用いられているが、本発明に係る酸化物ナノ針は、孔径が10～500nmであるため、「マイクロインジェクション」では、より

WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

31

的確で正確な細胞操作を行うことができたり、「マイクロ手術」では、ピンポイントでの治療が可能となり患者に与える負担が軽減できたり、また「マイクロ接着」では、極微量の接着剤を正確に塗布することができる。酸化物ナノ針は、容易にまた安価に短時間で作成することができる。

請求の範囲

1. 遷移元素、IA族元素、IIA族元素、IIIB族元素、IVB族元素、VB族元素、またはVIB族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素であって、該フッ化物錯体の安定度定数がフッ化
5 アルミニウムの安定度定数より小さい金属元素の酸化物または複合酸化物からなる、ナノ構造体。
2. 遷移元素、IA族元素、IIA族元素、IIIB族元素、IVB族元素、VB族元素、またはVIB族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素であって、該フッ化物錯体の安定度定数がフッ化
10 アルミニウムの安定度定数より小さい金属元素の第1の酸化物又は複合酸化物と第2の酸化物又は複合酸化物からなる、積層酸化物ナノ構造体。
3. 酸化物又は複合酸化物が金属微粒子を含む、請求項1又は2記載のナノ構造体。
4. 酸化アルミニウムが全酸化物の0.1容量%以上残留する請求項1ないし3
15 のいずれかに記載のナノホールアレイ。
5. 請求項1又は2に記載の酸化物ナノ構造体を窒化、還元または炭化処理してなる、ナノ構造体。
6. ナノ構造体が少なくとも50 μm 以上の長さの貫通孔を有するナノホールが束状に集積してなる酸化物ナノホールアレイである請求項1ないし5のいずれかに
20 に記載のナノ構造体。
7. アスペクト比が100以上である請求項6に記載のナノ構造体。
8. ナノ構造体がナノホールが基盤の少なくとも1主要面に束状に集積してなる基盤付酸化物ナノホールアレイである請求項1ないし5のいずれかに記載のナノ構造体。
9. 前記ナノホールが少なくとも1 μm 以上の長さを有する請求項8に記載のナノ構造体。
25
10. アスペクト比が5以上である請求項8に記載のナノ構造体。
11. 前記基盤が導電性金属または非金属である請求項8に記載のナノ構造体。
12. ナノ構造体が酸化物ナノロッドである請求項1ないし5のいずれかに記載

のナノ構造体。

1 3. ナノロッド長が少なくとも $1 \mu\text{m}$ 以上である請求項 1 2 記載のナノ構造体。

1 4. アスペクト比が 5 以上である請求項 1 2 記載のナノ構造体。

5 1 5. ナノ構造体が酸化物ナノ針である請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のナノ構造体。

1 6. ナノホール長が少なくとも $1 \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 5 に記載のナノ構造体。

1 7. アスペクト比が 5 以上である請求項 1 5 に記載のナノ構造体。

10 1 8. 内径が $10 \sim 500 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項 1 5 に記載のナノ構造体。

1 9. 酸化物からなり、ナノ構造を有するテンプレートを用意する工程と、目的酸化物の金属元素を含むフッ化物錯体イオンが存在する溶液を調整する工程と、上記酸化物テンプレートを上記溶液に浸漬し、テンプレートの酸化物を目的酸化物で置換する反応工程を含むことを特徴とする酸化物ナノ構造体の製造方法。

15 2 0. 目的酸化物が、遷移元素、IA 族元素、IIA 族元素、IIIB 族元素、IVB 族元素、VB 族元素またはVIB 族元素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素で、該フッ化物錯体の安定度定数がフッ化アルミニウムの安定度定数より小さい金属元素の請求項 1 9 記載の酸化物ナノ構造体の製造方法。

20 2 1. 目的酸化物が、以下に示す金属の酸化物であり、該金属のフッ化物が水に溶解可能で、加水分解可能であり、該金属のフッ化物錯体イオンが、フッ化アルミニウムより不安定であることを特徴とする請求項 1 9 記載の酸化物ナノ構造体の製造方法。

25 2 2. 前記テンプレートが、酸化物からなり、ナノ構造を有する層を基盤の少なくとも 1 つの主要面に備えるテンプレートであることを特徴とする請求項 1 9 記載の基盤付酸化物ナノ構造体の製造方法。

2 3. 前記基盤が、金属または非金属であることを特徴とする請求項 1 9 記載の基盤付酸化物ナノ構造体の製造方法。

2 4. 陽極酸化処理によりナノ構造が形成された酸化アルミニウム（陽極酸化ア

WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

34

ルミナ) 層をアルミニウム金属基盤の少なくとも1つの主要面に有するテンプレートを使用することを特徴とする請求項19に記載の基盤付酸化物ナノ構造体の製造方法。

25. 上記フッ化物錯体イオンが 0.1 mmol/l 以上の濃度で、水溶液中に存在することを特徴とする請求項19記載の酸化物ナノ構造体の製造方法。

26. 上記フッ化物錯体イオンが、式: MF_x^y (但し、式中、Mは遷移元素、IA族元素、IIA族元素、IIIB族元素、IVB族元素、VB族元素またはVIB族元素、 x はフッ素原子の数、 y は価数) の形で存在する水溶液として調整されることを特徴とする請求項19記載の酸化物ナノ構造体の製造方法。

27. 目的酸化物が、上記溶液中でフッ化物錯体イオンの加水分解により形成される水酸化物を経由して形成されることを特徴とする請求項19記載の酸化物ナノ構造体の製造方法。

28. 上記テンプレートの酸化物と目的酸化物との置換反応工程が、テンプレートの酸化物の溶解反応と目的酸化物の析出反応とにより行なわれることを特徴とする請求項19記載の酸化物ナノ構造体の製造方法。

29. 上記置換反応が大気圧下、 0°C から 80°C の範囲で行なわれることを特徴とする請求項19記載の酸化物ナノ構造体の製造方法。

30. 上記置換反応が大気圧下、 5°C から 40°C の範囲で行なわれる請求項19記載の酸化物ナノ構造体の製造方法。

31. 上記置換反応が、前後して行われる、少なくとも第1の金属フッ化物錯体イオンを含む溶液で行なう第1の置換反応と第2の金属フッ化物錯体イオンを含む溶液で行なう第2の置換反応とからなり、少なくとも第1の金属酸化物と第2の金属酸化物の積層した酸化物ナノホールアレイを製造することを特徴とする請求項19記載の酸化物ナノ構造体の製造方法。

32. 上記置換反応が、少なくとも第1の金属フッ化物錯体イオンと第2の金属フッ化物錯体イオンを含む溶液で行なう置換反応からなり、少なくとも第1の金属と第2の金属の複合酸化物からなる酸化物ナノホールアレイを製造することを特徴とする請求項19記載の酸化物ナノ構造体の製造方法。

33. 上記置換反応が、少なくとも1種の金属フッ化物錯体イオンと少なくとも

1種の金属微粒子を含む溶液で行なう置換反応からなり、金属微粒子を含む酸化物ナノホール構造を製造する請求項19記載の酸化物ナノ構造体の製造方法。

34. 上記置換反応を光照射、放射線照射、超音波照射のいずれかの適用下で行なうことを特徴とする請求項19記載の酸化物ナノ構造体の製造方法。

5 35. 陽極酸化処理によりナノ構造が形成された酸化アルミニウム（陽極酸化アルミナ）からなるテンプレートを使用することを特徴とする請求項19ないし34のいずれかに記載の酸化物ナノ構造体の製造方法。

36. 孔が一方の面に規則的に広がっている構造を有するテンプレートを使用することを特徴とする請求項19ないし34のいずれかに記載の酸化物ナノ構造体の製造方法。

10 37. 孔が一方の面から他方の面に貫通する構造を有するテンプレートを使用することを特徴とする請求項19ないし34のいずれかに記載の酸化物ナノ構造体の製造方法。

15 38. 一方の面に直径200nmの孔を有し、他方の面に直径20nmの孔を有する構造を備えるテンプレートを使用することを特徴とする請求項19ないし34のいずれかに記載の酸化物ナノ構造体の製造方法。

39. 置換工程を、陽極酸化アルミナの溶解反応速度より目的金属酸化物の析出反応が大きくなるようにし、テンプレートの酸化物を目的酸化物で置換する反応工程である請求項19に記載の酸化物ナノロッドの製造方法。

20 40. 上記置換反応が大気圧下、20℃から80℃の範囲で行われる請求項39に記載の酸化物ナノロッドの製造方法。

41. 上記置換反応がフッ素イオン捕捉剤の添加の下に行われる請求項39に記載の酸化物ナノロッドの製造方法。

25 42. 酸化物ナノホールアレイを各酸化物ナノホール（ナノ針）に分離する工程を含む請求項19記載の酸化物ナノ針の製造方法。

43. 遷移元素、IA族元素、IIA族元素、IIIB族元素、IVB族元素、VB族元素、またはVIB族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素であって、該フッ化物錯体の安定度定数がフッ化アルミニウムの安定度定数より小さい金属元素の酸化物または複合酸化物が

- らなり、ナノホールが貫通孔が少なくとも $50\ \mu\text{m}$ 以上の長さを有し、アスペクト比が 100 以上であるナノホールが束状に集積してなるか、又はナノホールが有底であって、少なくとも $1\ \mu\text{m}$ 以上の孔長を有し、アスペクト比が 5 以上であるナノホールが基盤の少なくとも 1 つの主表面上に束状に集積してなる
- 5 ナノホールアレイである高機能用ナノホールアレイ。
44. 酸化物が TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 SiO_2 またはその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、さらに、 Ag 、 Pt 、 Cu 微粒子から選ばれる少なくとも 1 種を分散させ、可視光応答型とした請求項 43 に記載の高機能用ナノホールアレイ。
- 10 45. 酸化物が TiO_2 、または SiO_2 からなり、 Ag が担持されてなる請求項 43 に記載のフォトクロミズム用ナノホールアレイ。
46. ナノホール中に WO_3 が担持されてなる請求項 43 に記載のエネルギー貯蔵型光触媒用ナノホールアレイ。
47. 色素増感型太陽電池の電解液の接触用に用いる請求項 43 に記載のナノホールアレイ。
- 15 48. 酸化物が V_2O_5 、または TiO_2 からなる請求項 43 に記載のリチウムイオンバッテリー正極用ナノホールアレイ。
49. 酸化物が ZnO 、または TiO からなる請求項 43 に記載の熱電変換材料用ナノホールアレイ。
- 20 50. 酸化物が ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、または ZrO_2 からなり、ナノホール中にナノ金属を埋め込んでなる請求項 43 に記載の熱電変換材料用ナノホールアレイ。
51. 酸化物が TiO 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 またはその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなる請求項 43 に記載のガスセンサー用ナノホールアレイ。
- 25 52. 酸化物が SnO_2 からなる請求項 43 に記載の湿度センサー用ナノホールアレイ。
53. 酸化物が TiO 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 またはその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなる請求項 43 に記載のにおいセンサー用ナノホールアレイ。

レイ。

54. 酸化物が TiO_2 からなる請求項43記載の光センサー用またはフォトニック結晶用ナノホールアレイ。

55. 酸化物が Al_2O_3 以外の酸化物からなり、請求項43記載のフィルター用ナノホールアレイ。

56. 酸化物が式： MO_b （但し、MはZr, Fe, Ni, Ti, またはSiである。bは酸素原子の数である。）または式： Li_aMO_b （但し、MはZr, Fe, Ni, Ti, またはSiである。aはリチウム原子の数であり、bは酸素原子の数である。）で示される請求項43記載の CO_2 固定材料用ナノホールアレイ。

57. 酸化物が Fe_2O_3 と ZrO_2 、 Fe_2O_3 と TiO_2 、 Fe_2O_3 と SnO_2 、 Fe_3O_4 と ZrO_2 、 Fe_3O_4 と TiO_2 、 Fe_3O_4 と SnO_2 のいずれか一種類の組を含む積層酸化物からなる請求項43記載の高密度記憶媒体用ナノホールアレイ。

58. 遷移元素、IA族元素、IIA族元素、IIIB族元素、IVB族元素、VB族元素、またはVIB族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素であって、該フッ化物錯体の安定度定数がフッ化アルミニウムの安定度定数より小さい金属元素の酸化物または複合酸化物からなり、少なくとも $1\mu m$ 以上の長さを有し、アスペクト比が5以上であるそれぞれ分離してなるナノロッド。

59. 酸化物が TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 SiO_2 又はその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなる請求項58記載の母材補強材料用ナノロッド。

60. 酸化物が TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 SiO_2 又はその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなる請求項58記載の光触媒用ナノロッド。

61. 遷移元素、IA族元素、IIA族元素、IIIB族元素、IVB族元素、VB族元素、またはVIB族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素であって、該フッ化物錯体の安定度定数がフッ化アルミニウムの安定度定数より小さい金属元素の酸化物または複合酸化物からなり、少なくとも $1\mu m$ 以上の長さを有し、アスペクト比が5以上であるそれ

ぞれ分離してなる少なくとも $1\ \mu\text{m}$ 以上の長さを有し、アスペクト比が 5 以上であることを特徴とするマイクロインジェクション用ナノ針。

62. 酸化物が ZnO 、 TiO_2 、又は SnO_2 からなる請求項 61 記載のマイクロインジェクション用ナノ針。

5 63. 酸化物が ZnO 、 TiO_2 、又は SnO_2 からなる請求項 61 記載のマイクロ手術用ナノ針。

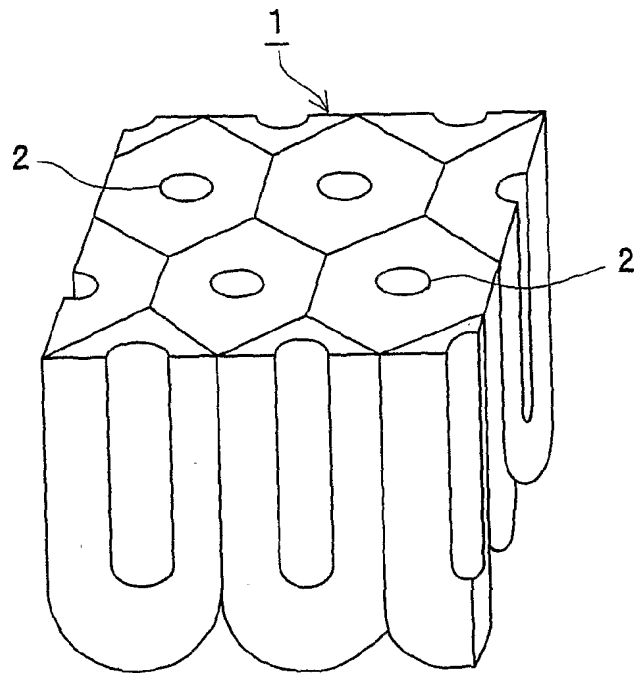
64. 酸化物が ZnO 、 TiO_2 、又は SnO_2 からなる請求項 61 記載のマイクロ接着用ナノ針。

WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

1 / 27

図 1



WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

2 / 27

図 2

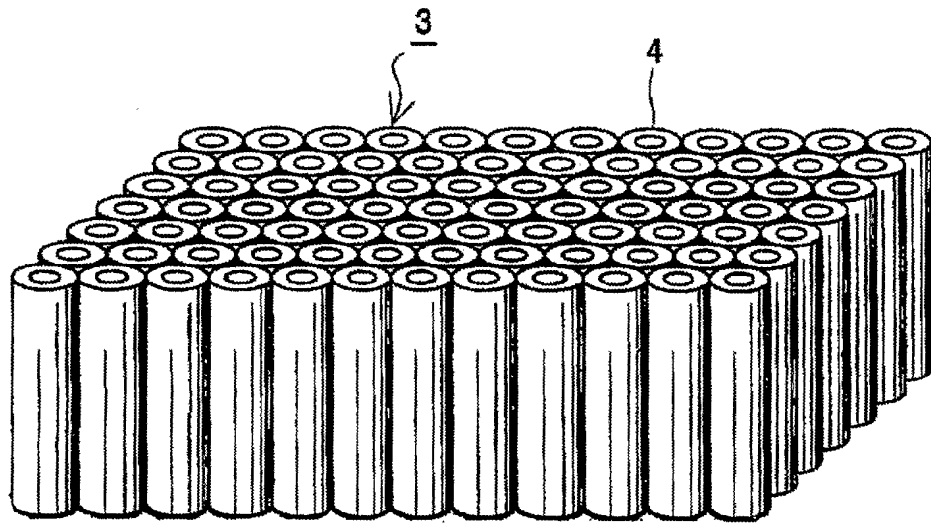
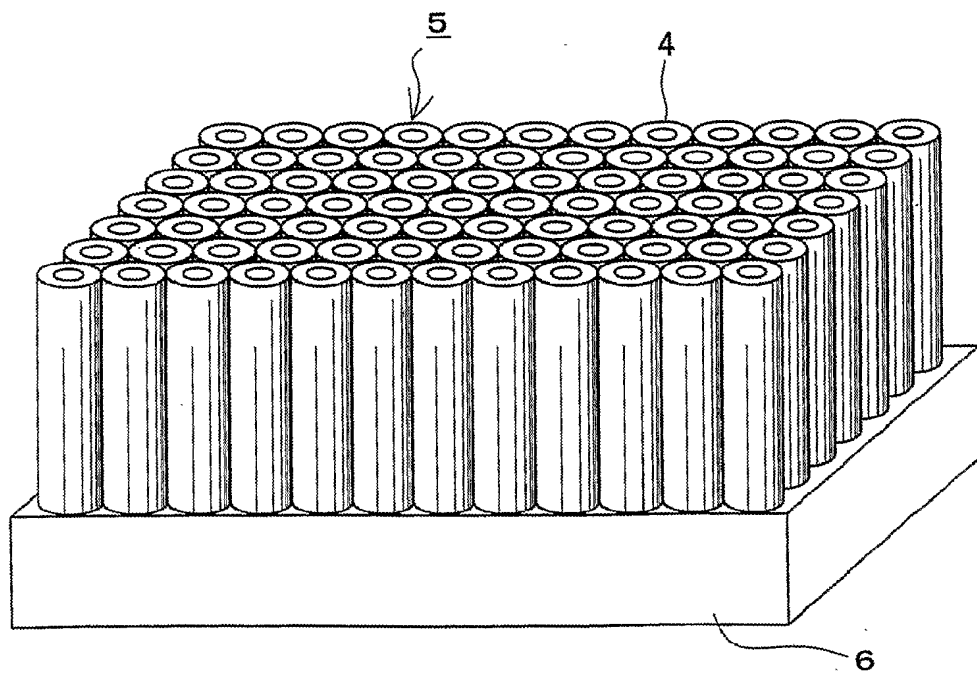


図 3

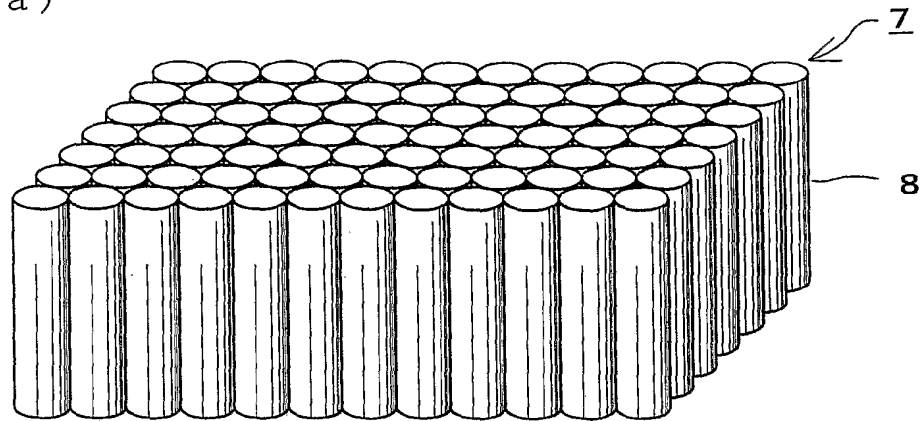


WO 2004/057064

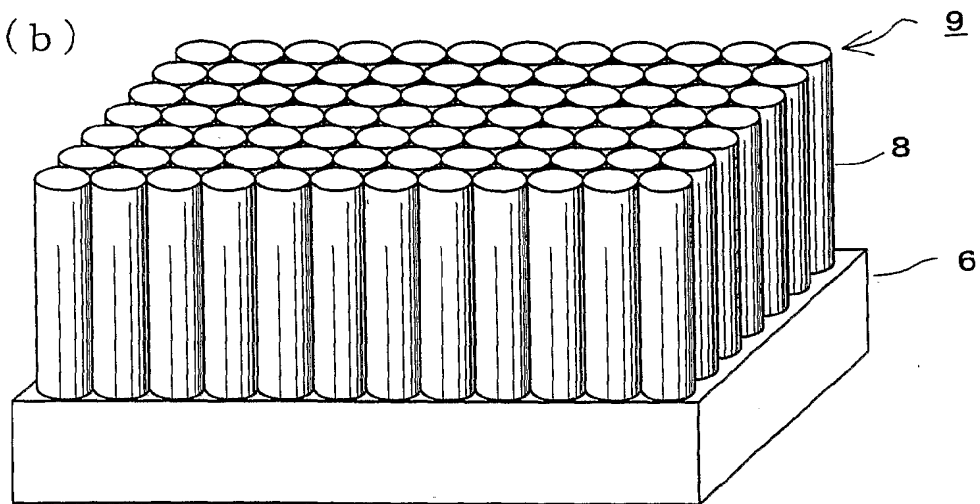
PCT/JP2003/015961

3 / 27

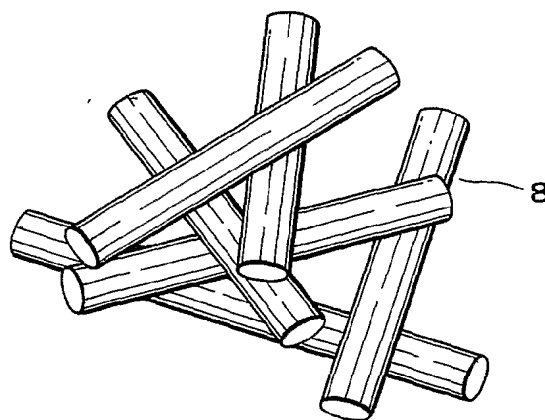
図 4 (a)



(b)



(c)



WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

4 / 27

図 5

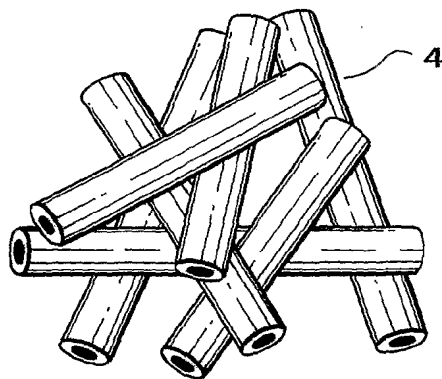
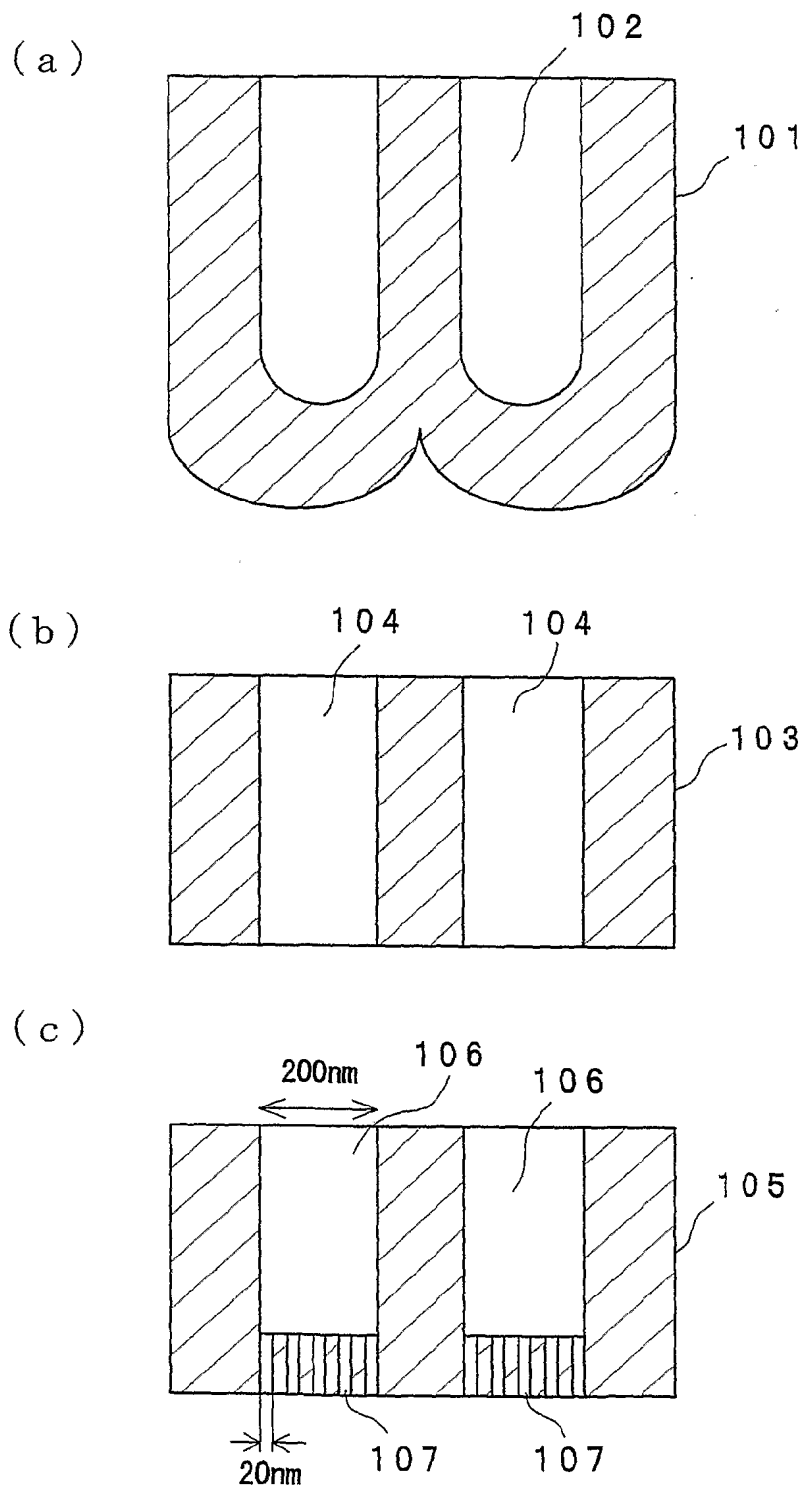


図 6

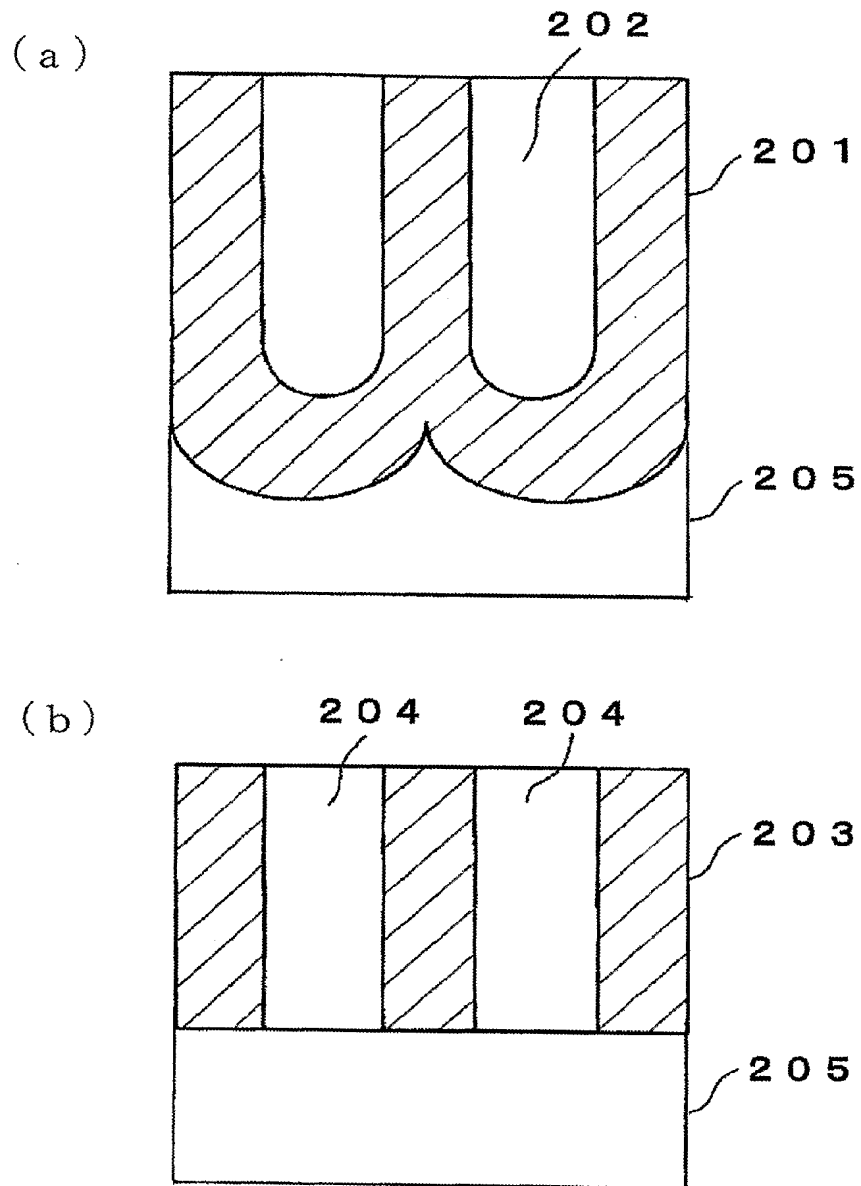


WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

6 / 27

図 7

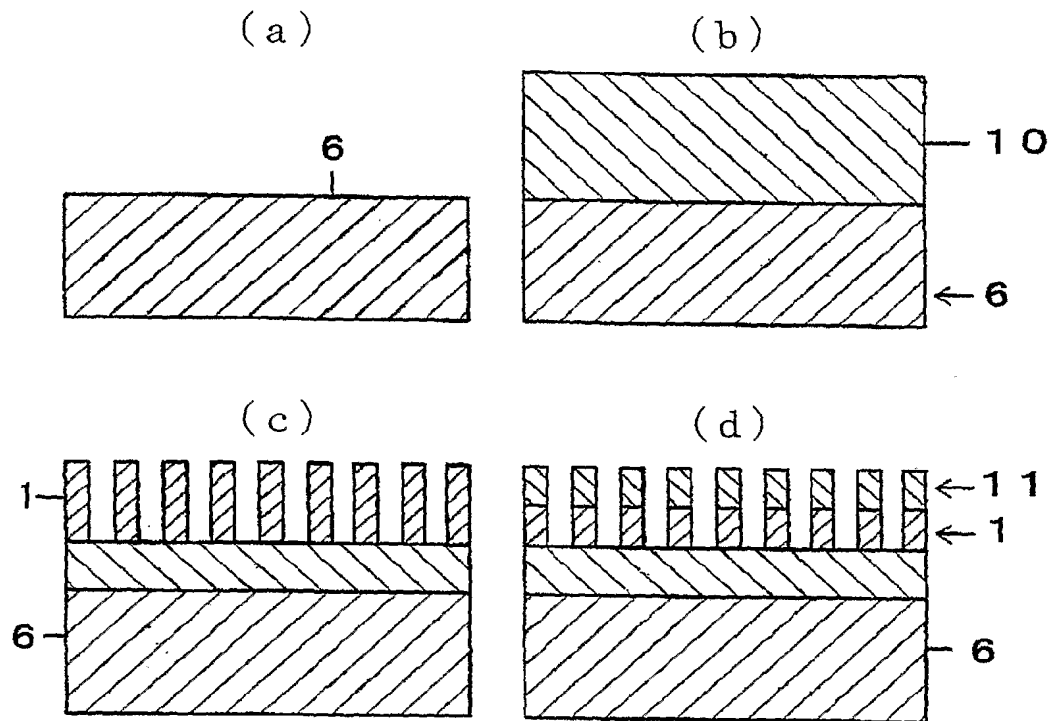


WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

7 / 27

図 8

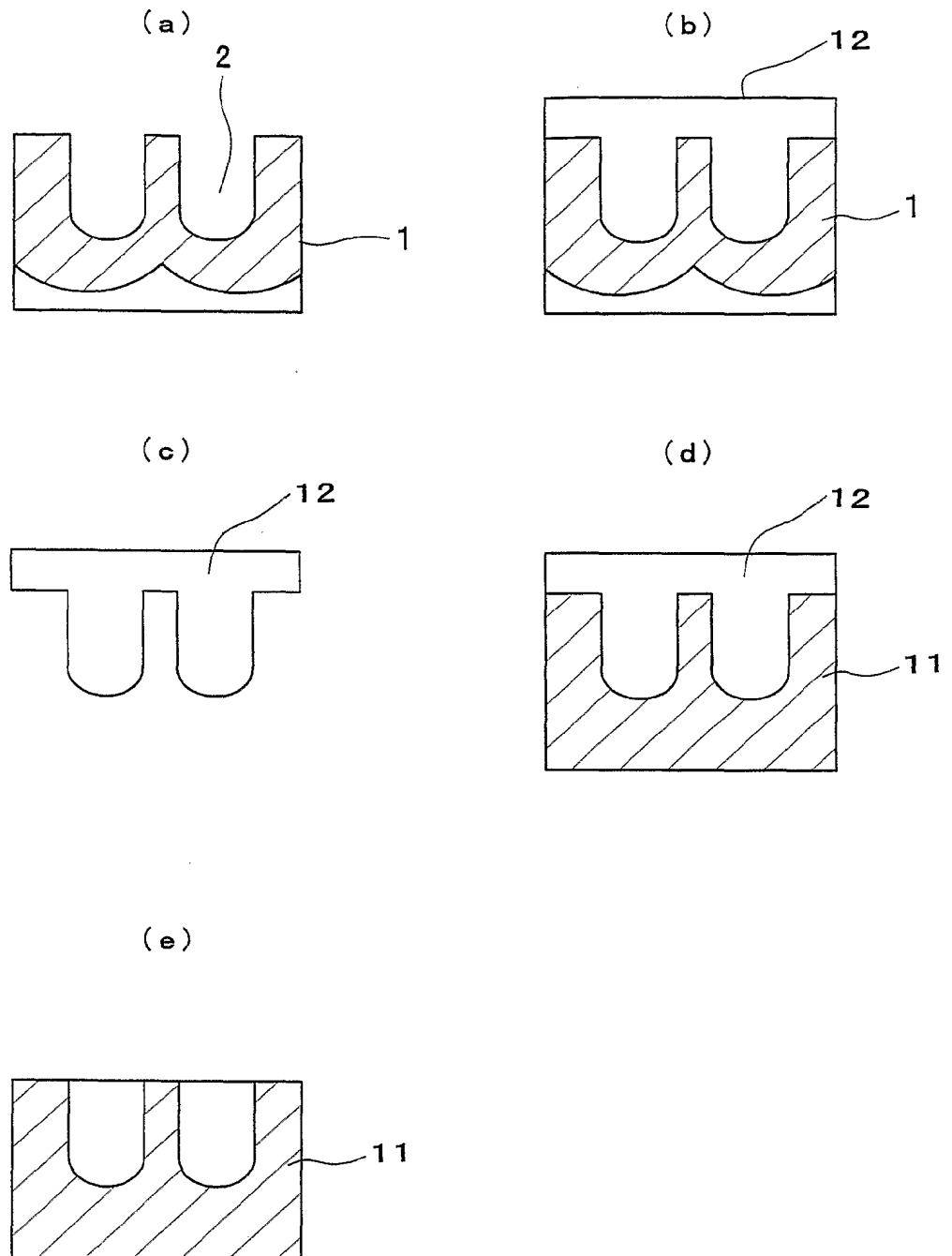


WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

8 / 27

図 9

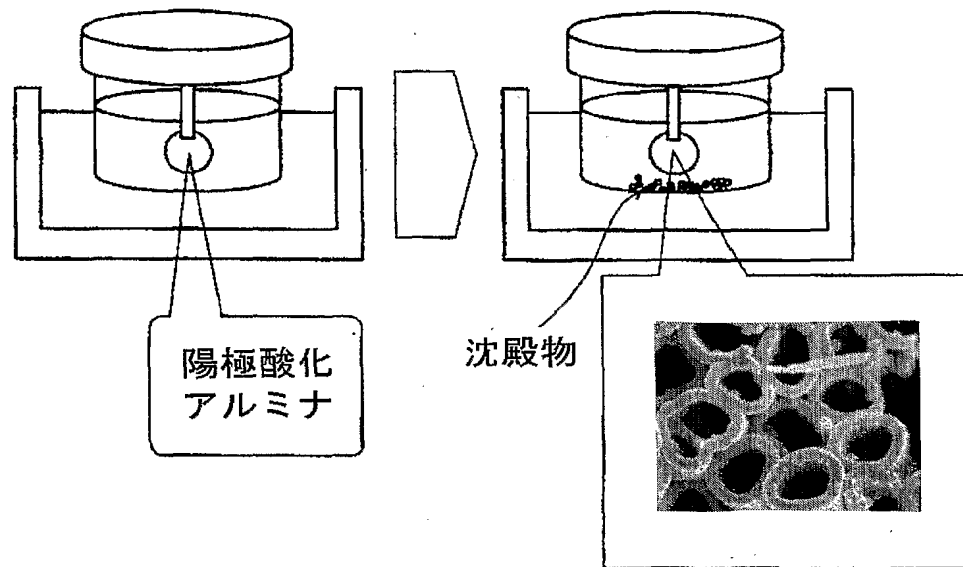


WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

9 / 27

図 10



WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

1-0 / 27

図 1 1

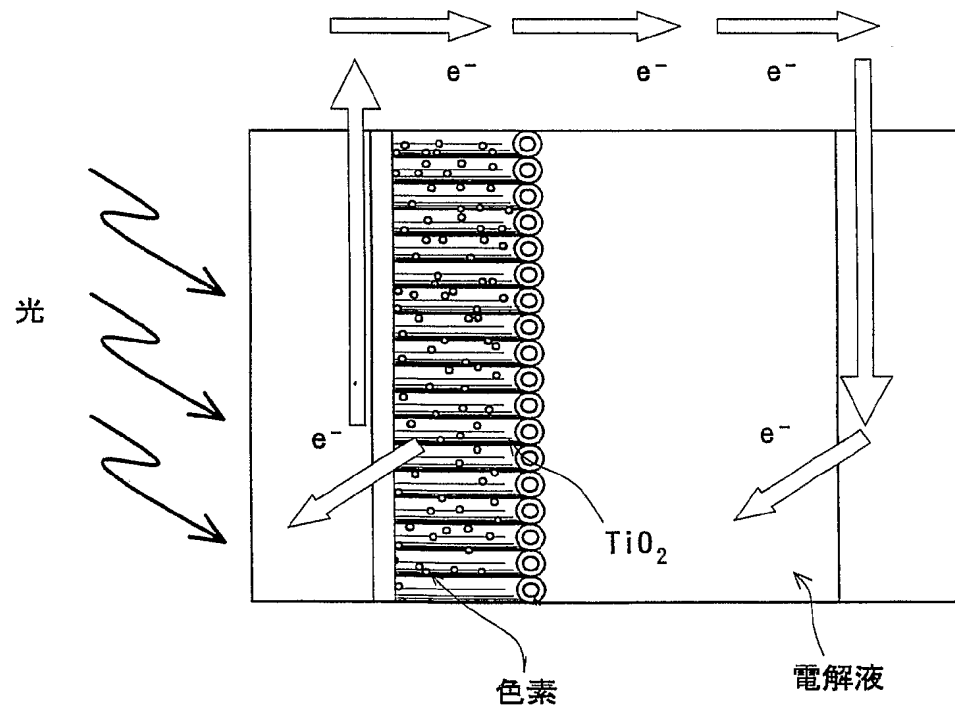
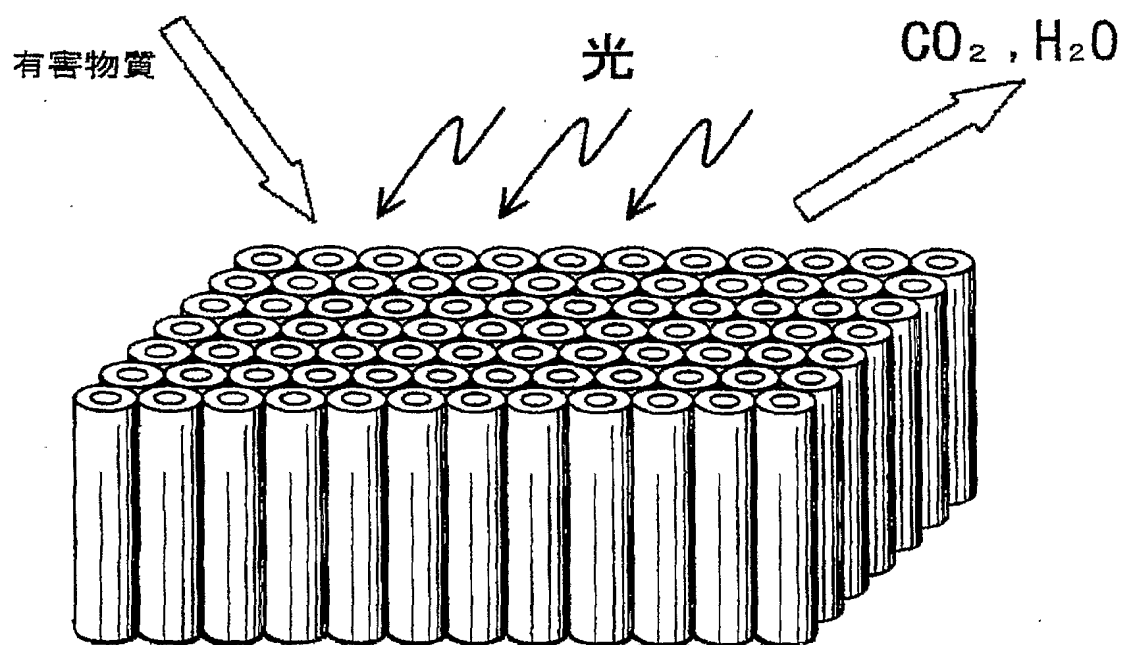


図 1 2



WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

12/27

図 13

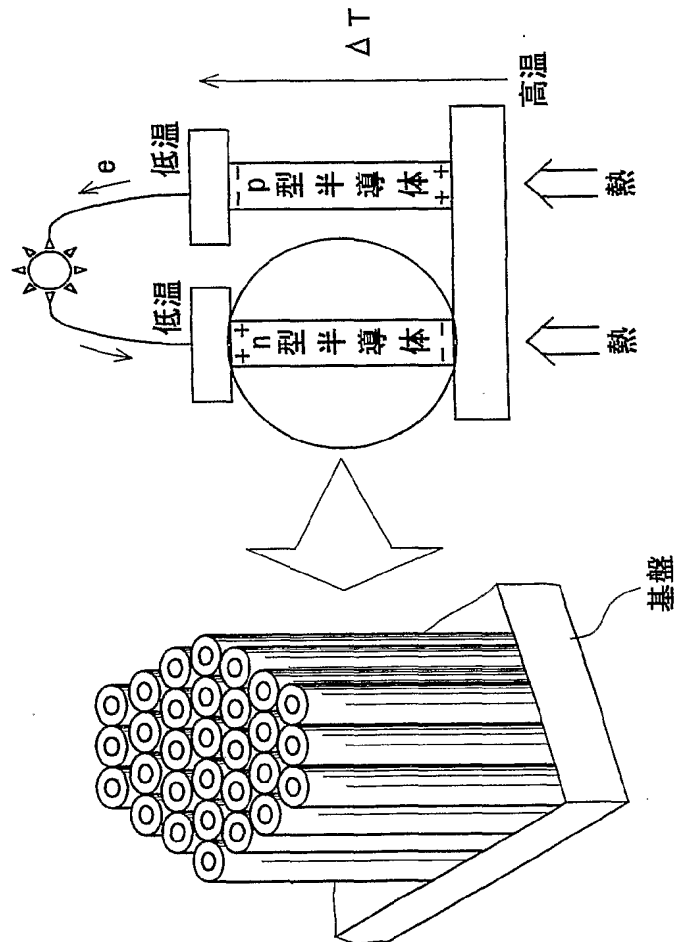
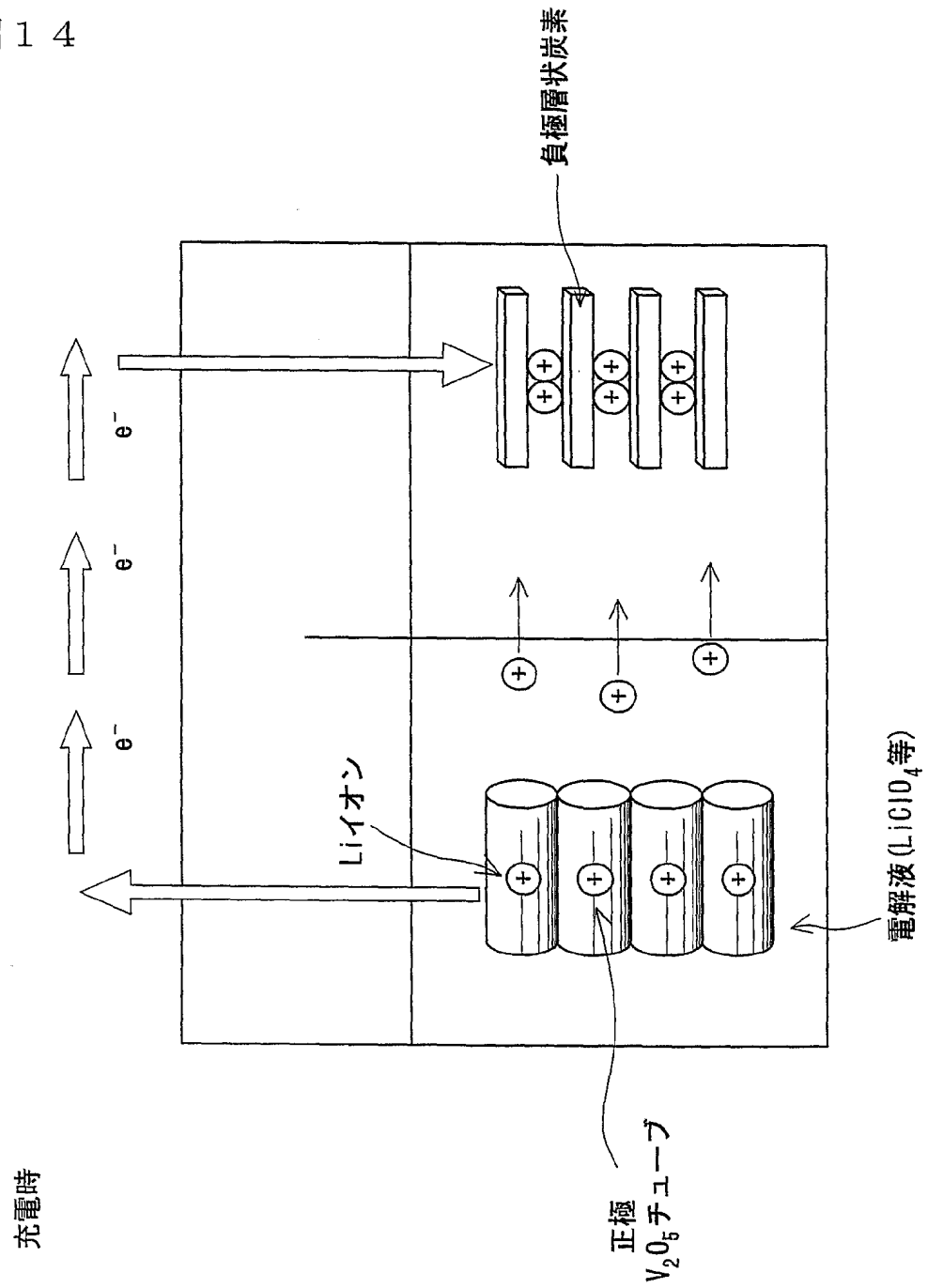


図 1 4



WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

1 4 / 2 7

図 1 5

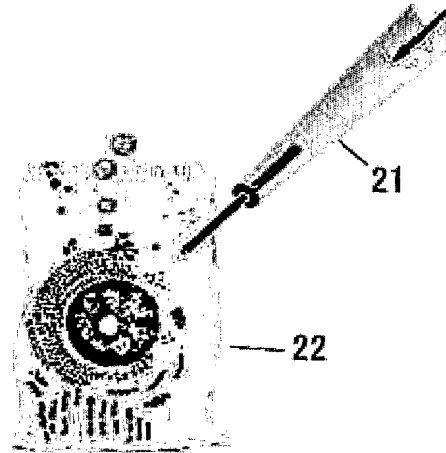


図 1 6

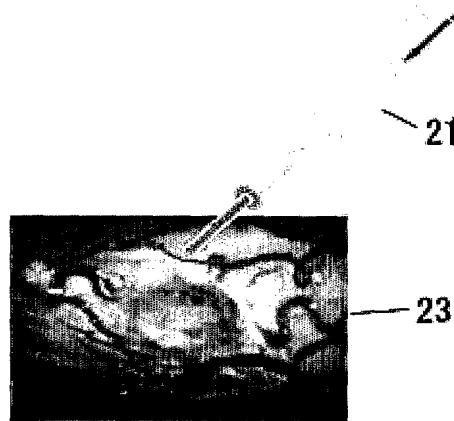
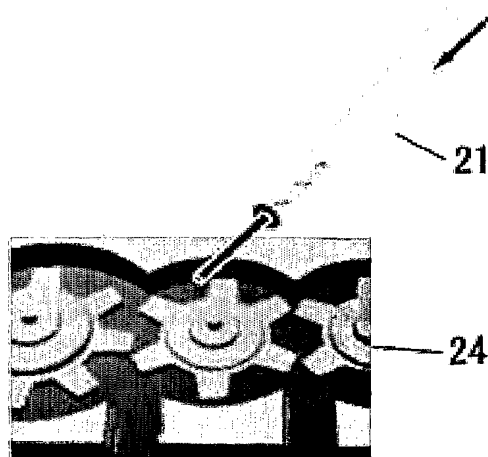


図 1 7

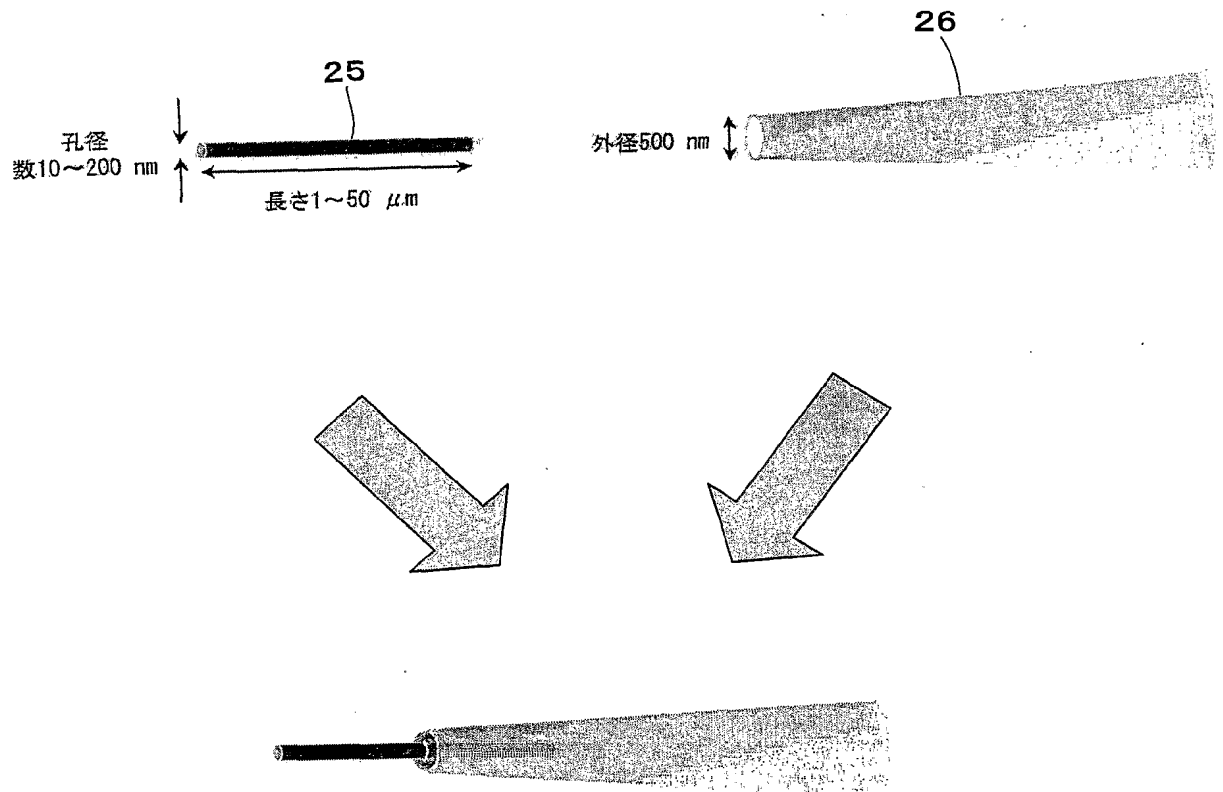


WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

15 / 27

図 18

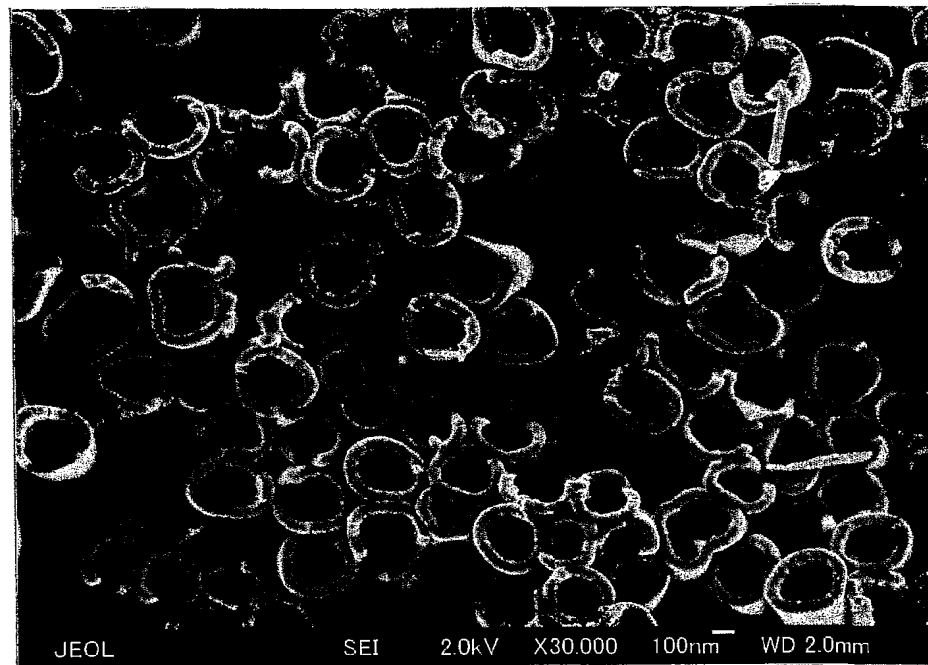


WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

16 / 27

図 19

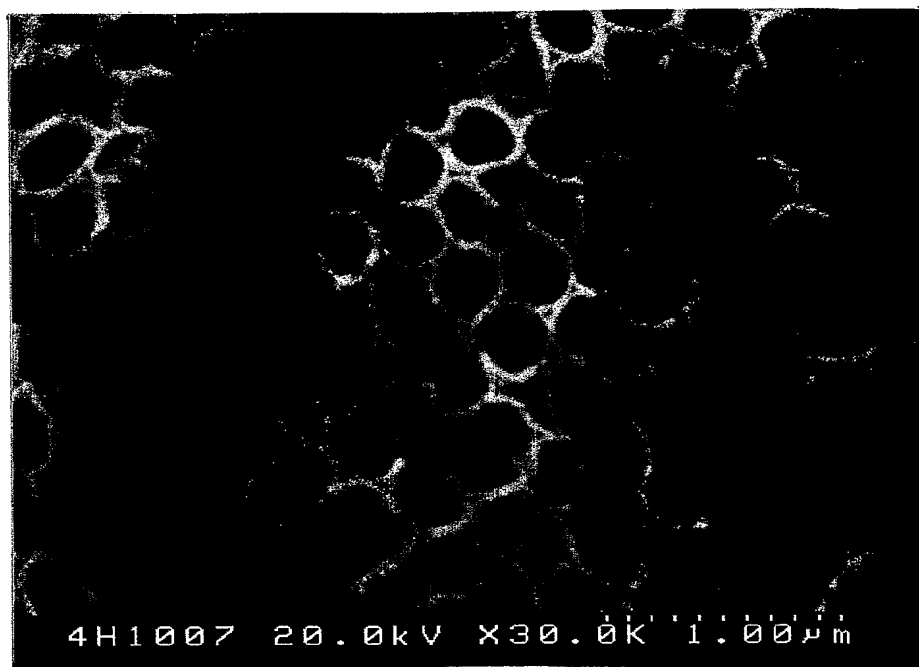


WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

17/27

図 20

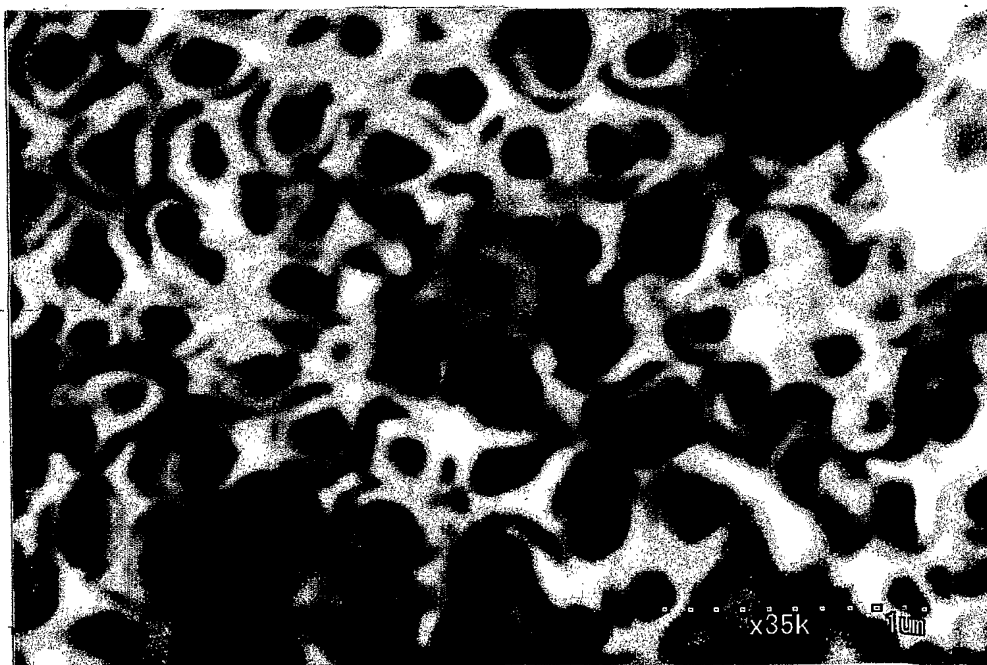


WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

18/27

図 21

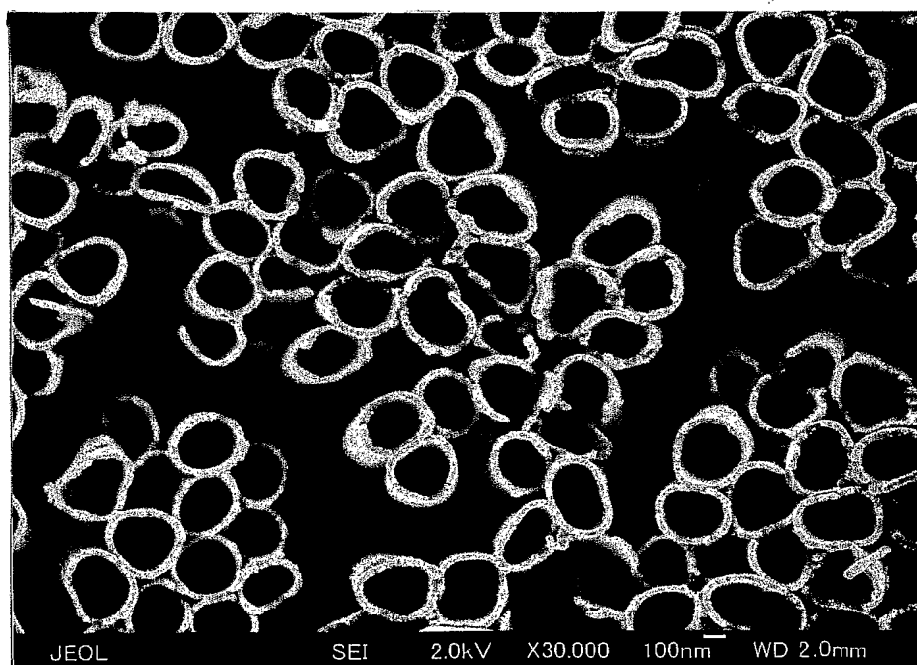


WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

19 / 27

図 22

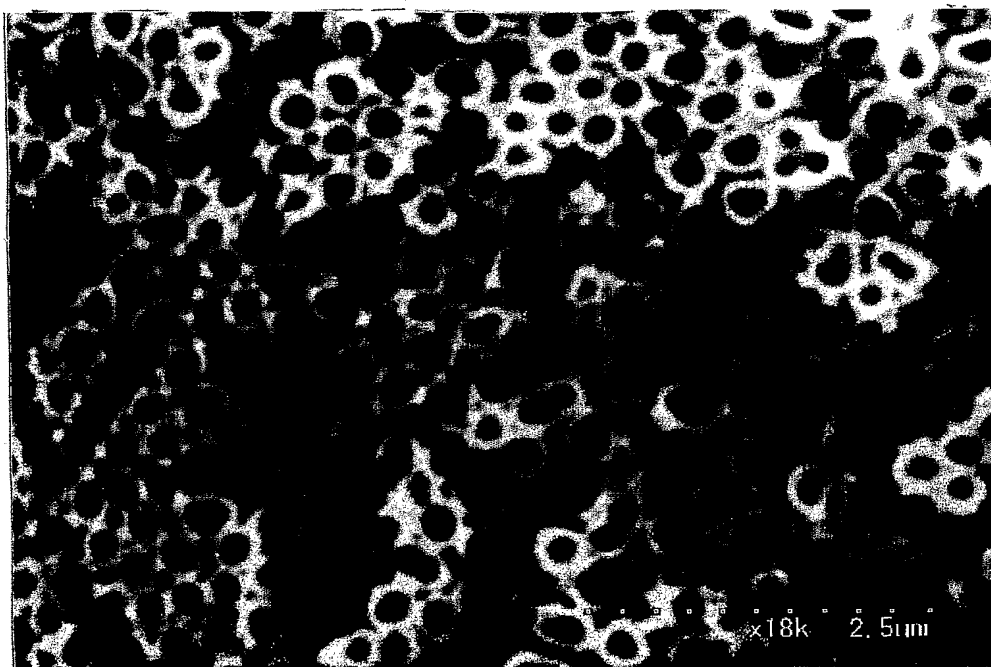


WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

20 / 27

図 23

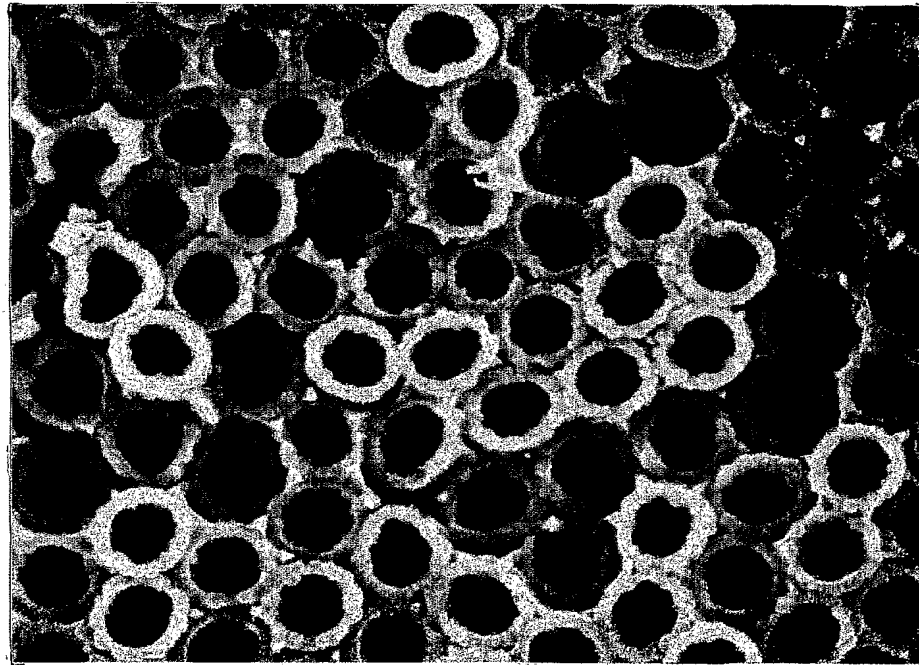


WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

21 / 27

図 24



WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

22 / 27

図 25

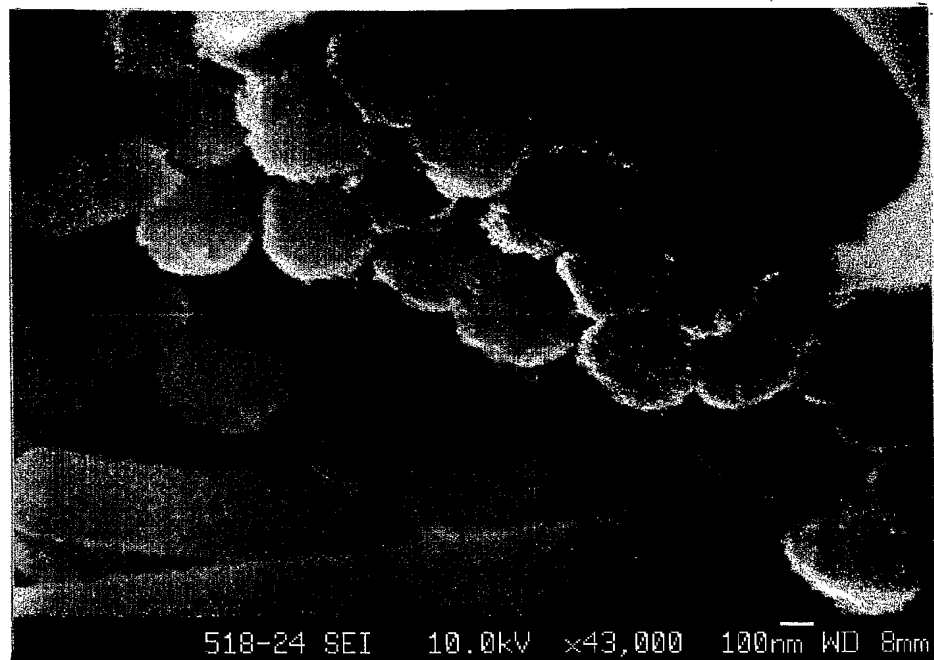


WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

23 / 27

図 26

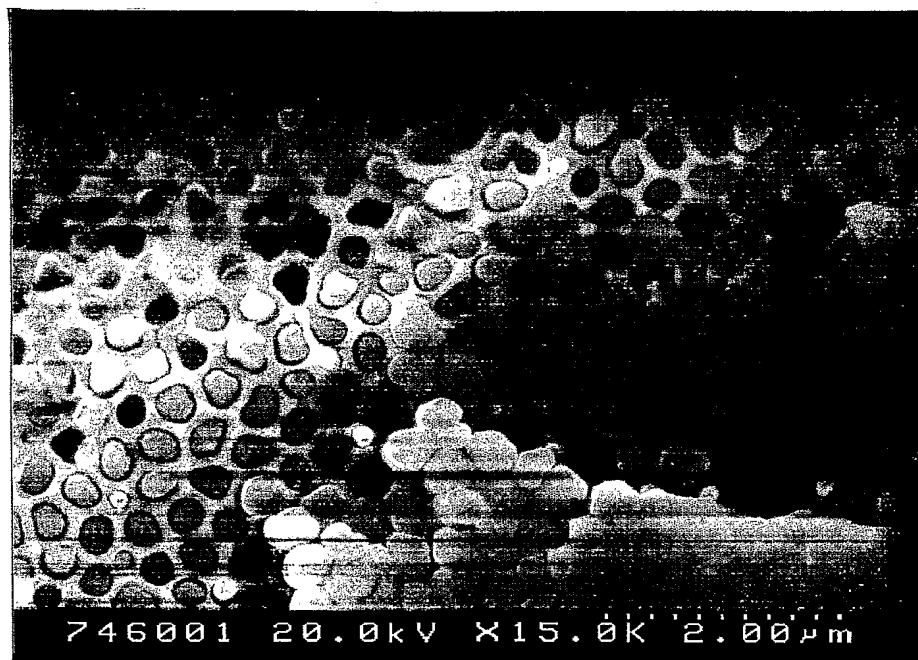


WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

24 / 27

図 27

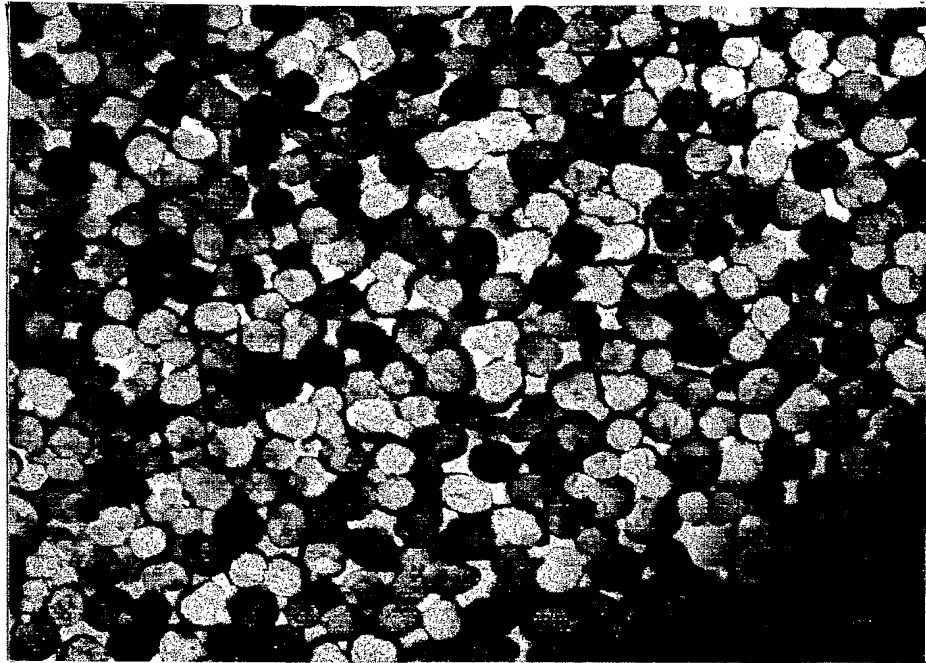


WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

25 / 27

図 28

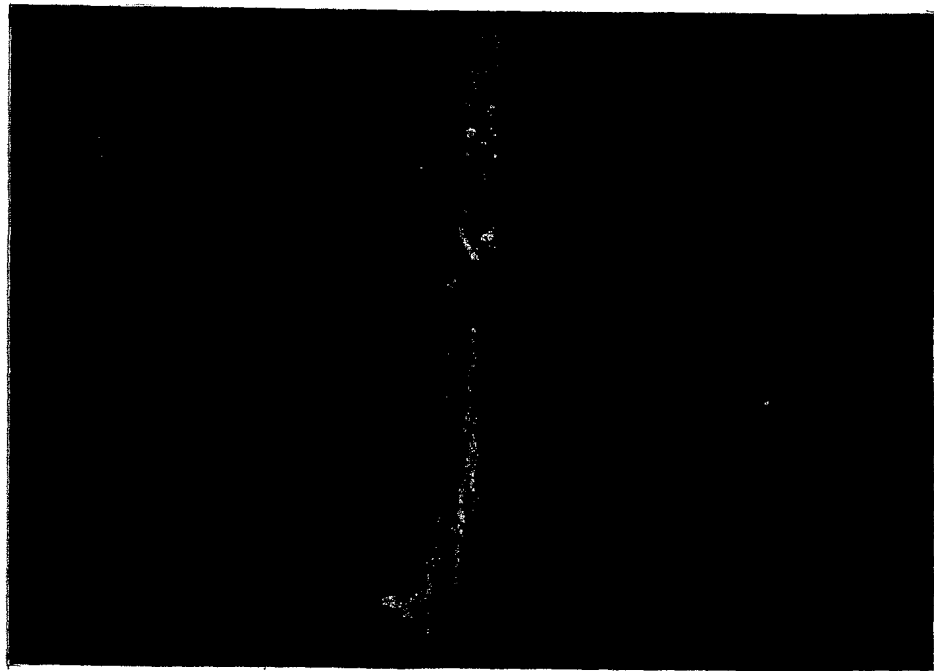


WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

26 / 27

図 29

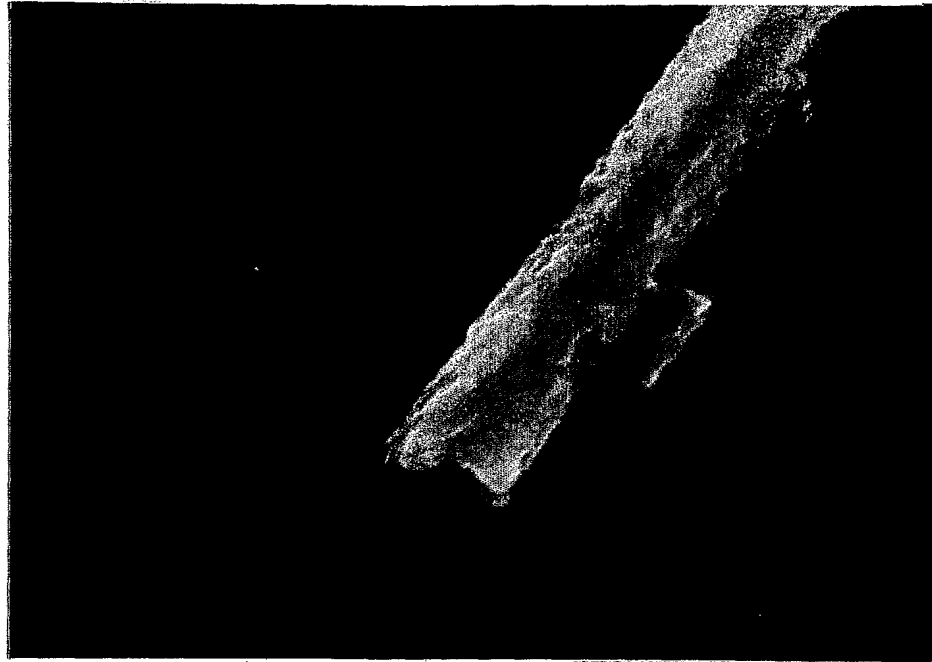


WO 2004/057064

PCT/JP2003/015961

27 / 27

図 30



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15961

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C25D11/24, B82B1/00, 3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C25D11/24, 11/18, B82B1/00, 3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-270717 A (Director General of National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 02 October, 2001 (02.10.01), Par. No. [0007] (Family: none)	1, 15-18, 61 2-14, 43-60, 62-64
X A	EP 0832847 A1 (Chubu Electric Power Co., Inc.), 30 September, 1997 (30.09.97), Page 3, lines 46 to 55; page 6, line 44 & JP 10-152323 A	1, 3, 15-18, 61 2, 4-14, 43-60, 62-64
X A	JP 2001-342014 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 11 December, 2001 (11.12.01), Claims; Par. No. [0025] (Family: none)	1, 3, 15-18, 61 2, 4-14, 43-60, 62-64

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
23 March, 2004 (23.03.04)

Date of mailing of the international search report
13 April, 2004 (13.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15961

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 54-116350 A (Nippon Senka Kogyo Kabushiki Kaisha), 10 September, 1979 (10.09.79), Full text (Family: none)	19-42
A	JP 52-34434 A (Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha), 16 March, 1977 (16.03.77), Full text (Family: none)	19-42
A	JP 52-53740 A (Hokusei Aluminium Kabushiki Kaisha), 30 April, 1977 (30.04.77), Full text (Family: none)	19-42
A	EP 0262893 A2 (Darougar, Sohrab), 28 September, 1987 (28.09.87), Full text & JP 7-67910 A	62-64
A	WO 95/11007 A1 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY), 27 April, 1995 (27.04.95), Full text & US 005490962 A1	62-64

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JPO3/15961	
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））			
Int. Cl ⁷ C25D11/24, B82B1/00, 3/00			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））			
Int. Cl ⁷ C25D11/24, 11/18, B82B1/00, 3/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X <u>A</u>	JP 2001-270717 A（経済産業省産業技術総合研究所）2001. 10. 02, 【0007】（ファミリーなし）	1, 15-18, 61 <u>2-14, 43- 60, 62-64</u>	
X <u>A</u>	EP 0832847 A1（Chubu Electric Power Co., Inc）1997. 09. 30, 第3頁第46行～第55行, 第6頁第44行 & JP 10-152323 A	1, 3, 15-18, 61 <u>2, 4-14, 43-60, 62-64</u>	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 23. 03. 2004		国際調査報告の発送日 13. 4. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 鈴木 正紀 電話番号 03-3581-1101 内線 3423	

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/15961

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X <u>A</u>	JP 2001-342014 A (大阪瓦斯株式会社) 2001. 12. 11, 【特許請求の範囲】, 【0025】 (ファミリーなし)	1, 3, 15-18, 61 <u>2, 4-14,</u> <u>43-60,</u> <u>62-64</u>
A	JP 54-116350 A (日本染化工業株式会社) 1979. 09. 10, 全文 (ファミリーなし)	19-42
A	JP 52-34434 A (東洋アルミニウム株式会社) 1977. 03. 16, 全文 (ファミリーなし)	19-42
A	JP 52-53740 A (ホクセイアルミニウム株式会社) 1977. 04. 30, 全文 (ファミリーなし)	19-42
A	EP 0262893 A2 (Darougar, Sohrab) 1987. 09. 28, 全文 & JP 7-67910 A	62-64
A	WO 95/11007 A1 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 1995. 04. 27, 全文 & US 005490962 A1	62-64